



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS NA
PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS PRESENTES
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE
PENG-ROBINSON.**

RENATO ACRANI RUIVO

Uberlândia – MG
2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS NA
PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS PRESENTES NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE PENG-
ROBINSON.**

Renato Acrani Ruivo

Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Uberlândia – MG
2018

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R934 2018	<p>Ruivo, Renato Acrani, 1990- Avaliação de métodos de contribuição de grupos na predição do equilíbrio de fases, de misturas presentes na produção do biodiesel, utilizando a equação de Peng- Robinson. [recurso eletrônico] / Renato Acrani Ruivo. - 2018.</p> <p>Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di. 2019.2133 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Lobato Romanielo, Lucienne, 1963-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós- graduação em Engenharia Química. III. Título. CDU: 66.0</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA

Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

DEFESA DE: Dissertação de Mestrado Acadêmico, 26/2018, PPGEQ

DATA: 24 de setembro de 2018 - 09:00

DISCENTE: 11622EQU013 - Renato Acrani Ruivo

TÍTULO DO TRABALHO: Modelagem do equilíbrio líquido-vapor de misturas presentes na produção de biodiesel

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos

LINHA DE PESQUISA: Termodinâmica, Cinética Química e Reatores

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Cálculo de equilíbrio de fases

Às 09 horas do dia 24 de setembro do ano de 2018, na sala 1K228 - *Campus* Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, reuniu-se a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, composta pelos Doutores: Prof. Ricardo Francisco Pires - ICTE/UFTM; Profa. Érika Ohta Watanabe FEQUI/UFU; Sarah Arvelos - PNP/PPGEQ/UFU e Profa. Lucienne Lobato Romanielo - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos, a presidente da mesa, Profa. Dra. Lucienne Lobato Romanielo, apresentou a Comissão Examinadora e o Candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais.

Em face do resultado obtido, a Banca Examinadora considerou o candidato aprovado e estabeleceu novo título para o trabalho: Avaliação de métodos de contribuição de grupos na predição do equilíbrio de fases, de misturas presentes na produção do biodiesel, utilizando a equação de Peng-Robinson.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, legislação e regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos às 11 horas e 40 minutos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.





Documento assinado eletronicamente por **Sarah Arvelos, Usuário Externo**, em 24/09/2018, às 16:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Erika Ohta Watanabe, Membro de Comissão**, em 25/09/2018, às 12:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **RICARDO FRANCISCO PIRES, Usuário Externo**, em 10/10/2018, às 08:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0700543** e o código CRC **95976992**.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me conceder a família que eu tenho.

Aos meus pais e irmãos por sempre me apoiarem e me ajudarem em todos os momentos de dificuldades.

Aos meus amigos de infância, faculdade e mestrado pelos momentos agradáveis, boas lembranças e companheirismo.

À minha orientadora, a Lucienne, pela compreensão e todo conhecimento adquirido ao longo do trabalho.

À minha colega de trabalho, Sarah, por seus ensinamentos.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA	1
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
LISTA DE SIMBOLOS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBILOGRÁFICA.....	3
2.2. Rotas para a produção de Biodiesel.....	6
2.2.1. Esterificação	6
2.2.1. Transesterificação	8
2.3. Equilíbrio de fases	11
2.4. Predição do equilíbrio de fases através de equações de estado	15
2.4.1. Equações de estado	17
2.4.2. Estudos envolvendo sistemas presentes na produção do biodiesel.....	19
3. METODOLOGIA	26
3.1. Cálculos envolvendo equilíbrio de fases	26
3.1.1. Avaliação do diagrama global de fases	26
3.1.2. Cálculo do ponto crítico e envelope de fases para sistemas multicomponentes	26
3.1.3. Cálculo do ponto de bolha e orvalho.....	27
3.2. Seleção de sistemas.....	27
3.2.1. Estudo de caso 1 – Sistema etanol + ácido oleico	28
3.2.2. Estudo de caso 2 – Sistemas metanol + biodiesel metílico de soja e etanol + biodiesel etílico de soja	29
3.2.3. Estudo de caso 3 – Sistemas estearato de etila + etanol e palmitato de etila + etanol	31
3.2.4. Estudo de caso 4 – Sistemas envolvendo óleo de soja	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1. Validação de algoritmos	34
4.2. Estudo de caso 1 – Etanol e Ácido Oleico.....	35
4.4. Estudo de caso 3 – Sistemas Estearato de Etila + Etanol e Palmitato de Etila + Etanol.	70
4.5. Estudo de caso 4 – Sistemas envolvendo Óleo de Soja.....	81
5. CONCLUSÕES.....	93

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
ANEXO I.....	105
ANEXO II	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Demanda energética mundial nos setores de construção, transporte e industrial de 2010 a 2040 (EIA) adaptada. Quad BTU= Quatrilhão <i>British Thermal Unit</i>	3
Figura 2.2 – Demanda energética mundial por matéria prima nos setores de construção, transporte e industrial de 2010 a 2040 (EIA) adaptada.	4
Figura 2.3 – Capacidade nominal, demanda compulsória e produção anual de biodiesel entre os anos de 2007 e 2016 no Brasil (ANP, 2018).	5
Figura 2.4 – Percentual das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel por Região Brasileira (ANP, 2018).	6
Figura 2.5 – Esterificação de Fischer.	7
Figura 2.6 – Mecanismo de reação de Esterificação de Fischer.	7
Figura 2.7 – Produção de biodiesel via transesterificação.	9
Figura 2.8 – Reações intermediárias para produção de biodiesel via transesterificação.	9
Figura 2.9 – Transição de fases durante a transesterificação do sistema etanol e óleo de soja.	10
Figura 2.10 – Mudança de fases durante a reação de transesterificação à 423 K e 11 Bar.	10
Figura 2.11 – Mudança de fases durante a reação de transesterificação à 423 K e 11 Bar.	11
Figura 2.12 – Equilíbrio líquido-vapor em função da temperatura, pressão e composição.	12
Figura 2.13 – Tipos de comportamento de fase para sistemas binário adaptada.	13
Figura 2.14 – Comportamento trifásico e representação esquemática entre UCEP e LCEP adaptada.	14
Figura 2.15 – Representação do envelope de fases, adaptada.	15
Figura 4.1 – Diagrama de fases calculado pelo GPEC e o implementado por Barros (2016).	34
Figura 4.2 – Pontos críticos calculados pelo GPEC e o implementado por Barros (2016).	35
Figura 4.3 – Diagrama de fases global do sistema etanol e ácido oleico preditos pela equação de PR+vdW e pontos experimentais apresentados na Tabela 4.3.	36
Figura 4.4 – Lugar geométrico do ponto crítico do sistema etanol e ácido oleico preditos pela	

equação de PR+vdW e e pontos experimentais apresentados na Tabela 4.3.	37
Figura 4.5 – Diagrama Txy (GPEC) para os sistemas binários etanol-ácido oleico, etanol etil-oleato, etanol água a pressão de 50 bar preditos pela equação de PR+vdW e valor experimental apresentados na Tabela 4.2 para o sistema etanol ácido oleico.	38
Figura 4.6 – Diagrama Txy (GPEC) para os sistemas binários etanol-ácido oleico, etanol etil-oleato, etanol água a pressão de 70 bar preditos pela equação de PR+vdW.	39
Figura 4.7 – Envelope de fases (Barros, 2016) dos sistemas binários etanol-ácido oleico, com a razão molar 2:1 preditos pela equação de PR + vdWe valor experimental apresentados na Tabela 4.2 para o sistema etanol ácido oleico.	40
Figura 4.8 – Curva do ponto de bolha razão molar 2:1 do sistema etanol + ácido oleico + Etil-Oleato + Água ao longo do grau de avanço pela equação de PR+vdW.	43
Figura 4.9 – Curva do ponto de bolha bolha razão molar 6:1 do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + Água ao longo do grau de avanço pela equação de PR+vdW.	44
Figura 4.10 – Curva do ponto de bolha razão molar 10:1 do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + água ao longo do grau de avanço pela equação de PR+vdW.	45
Figura 4.11 – Curva do ponto de bolha razão molar 6:1 do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + Água ao longo do grau de avanço pela equação de PR+vdW.	46
Figura 4.12 – Temperatura crítica e pressão crítica em relação ao grau de avanço e razão molar.	47
Figura 4.13 – Curva de ponto de bolha, razão molar 2:1, do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + água pela equação de PR+vdW, utilizando os 3 conjuntos de propriedades críticas para $e=0$ e $e=10$	49
Figura 4.14 – Curva de ponto de bolha, razão molar 2:1, do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + água pela equação de PR+vdW, utilizando os 3 conjuntos de propriedades críticas para $e=0$ e $e=8$	50
Figura 4.15 – Curva de ponto de bolha, razão molar 2:1, do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + Água pela equação de PR+vdW, utilizando os 3 conjuntos de propriedades críticas para $e=0$, $e=8$, $e=10$	51
Figura 4.16 – Pontos críticos, razão molar 2:1, do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato +	

água pela equação de PR+vdW, ao longo do grau de avanço, para os 3 parametros.....	52
Figura 4.17 – Curva de ponto de bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,1897$ e $x_1=0,3245$	62
Figura 4.18 – Curva de ponto de bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,9733$ e $x_1=0,9880$	62
Figura 4.19 – Curva do ponto de Bolha para os sistemas etanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,1457$ e $x_1=0,2594$	69
Figura 4.20 – Curva do ponto de bolha para os sistemas metanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,9638$ e $x_1=0,9856$	69
Figura 4.21 – Diagrama de fases global do sistema etanol e estearato de etila preditos pela equação de PR+vdW e pontos experimentais apresentados na Tabela 4.14.	72
Figura 4.22 – Diagrama de fases global do sistema etanol e palmitato de etila preditos pela equação de PR+vdW e pontos experimentais apresentados na Tabela 4.15.	73
Figura 4.23 – Curva de ponto de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1=0,0655$ e $x_1=0,2213$	74
Figura 4.24 – Curva de ponto de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1=0,9204$ e $x_1=0,9541$	74
Figura 4.25 – Curva de ponto de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1=0,0474$ e $x_1=0,1017$	75
Figura 4.26 – Curva de ponto de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1=0,9627$ e $x_1=0,9739$	75
Figura 4.27 – Curva de ponto de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e etanol para a temperatura 348,15 K.....	84
Figura 4.28 – Curva de ponto de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e etanol para a temperatura 348,15 K.....	84
Figura 4.29 – Curva de ponto de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e etanol para a temperatura 373,15 K.....	85
Figura 4.30 – Curva de ponto de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e etanol para a temperatura 373,15 K.....	85

Figura 4.31 – Curva de ponto de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e metanol para a temperatura 348,15 K.....	87
Figura 4.32 – Curva de ponto de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e metanol para a temperatura 348,15 K.....	87
Figura 4.33 – Curva de ponto de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e metanol para a temperatura 373,15 K.....	88
Figura 4.34 – Curva de ponto de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e metanol para a temperatura 373,15 K.....	88
Figura 4.35 – Curva de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e n-hexano para a temperatura 348,15 K.....	90
Figura 4.36 – Curva de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e n-hexano para a temperatura 348,15 K.....	90
Figura 4.37 – Curva de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e n-hexano para a temperatura 373,15 K.....	91
Figura 4.38 – Curva de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e n-hexano para a temperatura 373,15 K.....	91
Figura AI.1 – Curva de Bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,4253$ e $x_1=0,5035$	105
Figura AI.2 – Curva de Bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,6953$ e $x_1=0,7694$	105
Figura AI.3 – Curva de Bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,8589$ e $x_1=0,9013$	106
Figura AI.4 – Curva de Bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,9319$ e $x_1=0,9552$	106
Figura AI.5 – Curva de Bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,9733$ e $x_1=0,9880$	107
Figura AI.6 – Curva de Bolha para os sistemas etanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,3504$ e $x_1=0,4251$	107

Figura AI.7 – Curva de Bolha para os sistemas etanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1= 0,6246$ e $x_1= 0,7104$	108
Figura AI.8 – Curva de Bolha para os sistemas etanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1= 0,8161$ e $x_1= 0,8694$	108
Figura AI.9 – Curva de Bolha para os sistemas etanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1= 0,9089$ e $x_1= 0,9395$	109
Figura AII.1 – Curva de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1= 0,3838$ e $x_1= 0,4434$	109
Figura AII.2 – Curva de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1= 0,6012$ e $x_1= 0,6896$	110
Figura AII.3 – Curva de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1= 0,7594$ e $x_1= 0,8743$	110
Figura AII.4 – Curva de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1= 0,9541$	111
Figura AII.5 – Curva de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1= 0,2172$ e $x_1= 0,4847$	111
Figura AII.6 – Curva de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1= 0,5360$ e $x_1= 0,5699$	112
Figura AII.7 – Curva de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1= 0,5908$ e $x_1= 0,6765$	112
Figura AII.8 – Curva de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1= 0,7624$ e $x_1= 0,8280$	113
Figura AII.9 – Curva de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1= 0,8813$ e $x_1= 0,9222$	113

LISTA DE TABELAS

Tabela .2.1 – Percentual Nacional das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil em Janeiro de 2017.	5
Tabela 2.2 – Fração dos principais ácidos graxos presentes em diversos óleos vegetais.....	8
Tabela 2.3 – Restrição geométrica da regra de fase sobre fases em equilíbrio.	11
Tabela 3.1– Referência bibliográfica dos sistemas estudados.....	28
Tabela 3.2 – Propriedades críticas dos componentes puros envolvidos no estudo do equilíbrio de fases do etanol e ácido oleico.	29
Tabela 3.3 – Propriedades críticas dos componentes puros envolvidos no estudo do equilíbrio de fases do biodiesel de soja e álcool.	30
Tabela 3.4 – Propriedades críticas dos componentes puros envolvidos no estudo do equilíbrio de fases de ésteres etílicos e etanol.....	31
Tabela 3.5 – Combinações de métodos de grupo de contribuição avaliadas.	33
Tabela 4.1 – Propriedades críticas dos componentes puros utilizadas na validação das rotinas.	34
Tabela 4.2 – Resultados da transição de fases obtidos para diferentes razões molares etanol:ácido oleico.....	35
Tabela 4.3 – Fração molar o sistema reacional Etanol e Ácido Oleico em função do grau de avanço.....	41
Tabela 4.4 – Pontos críticos em função do grau de avanço calculados pela primeira combinação de parâmetros.	47
Tabela 4.5 –Ponto de bolha do sistema reacional etanol e ácido oleico em função do grau de avanço.....	48
Tabela 4.6 – Pontos críticos em função do grau de avanço calculados pelas três combinações de parâmetros.....	52
Tabela 4.7 – Dados experimentais do ponto de bolha para o sistema metanol e biodiesel metílico de soja.....	53

Tabela 4.8 – Dados experimentais do ponto de bolha do sistema para o etanol e biodiesel etílico de soja.....	54
4.9– Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema metanol e biodiesel sem o parâmetro de interação binária.....	56
Tabela 4.10 – Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema metanol e biodiesel com o parâmetro de interação binária.	59
Tabela 4.11 – Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema etanol e biodiesel sem o parâmetro de interação binária.	63
Tabela 4.12 – Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema etanol e biodiesel com o parâmetro de interação binária.....	66
Tabela 4.13 – Dados experimentais do ponto de bolha para o sistema o sistema etanol e estearato de etila.	70
Tabela 4.14 – Dados experimentais do ponto de bolha para o sistema o sistema etanol e palmitato de etila.	71
Tabela 4.15 – Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema etanol e estearato de etila.....	76
Tabela 4.16 – Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema etanol e palmitato de etila.....	78
Tabela 4.17 – Dados experimentais do ponto de bolha para o sistema o sistemas envolvendo óleo de soja à temperatura de 348,15 K.....	81
Tabela 4.18 – Dados experimentais do ponto de bolha para o sistema o sistemas envolvendo óleo de soja à temperatura de 373,15 K.....	82
Tabela 4.19 – Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico calculados a partir dos grupo de contribuição propostas.....	83
Tabela 4.20 – Desvio médio relativo para as diferentes combinações do sistema óleo de soja e etanol.	86
Tabela 4.21 – Comportamento do diagrama de fases global do sistema óleo de soja e etanol calculado pelo <i>software</i> GPEC.....	86
Tabela 4.22 – Desvio médio relativo para as diferentes combinações do sistema óleo de soja e	

metanol.	89
Tabela 4.23 – Comportamento do diagrama de fases global do sistema óleo de soja e metanol calculado pelo <i>software</i> GPEC.	89
Tabela 4.24 – Desvio médio relativo para as diferentes combinações do sistema óleo de soja e n-hexano.	91
Tabela 4.25 – Comportamento do diagrama de fases global do sistema óleo de soja e n-hexano calculado pelo <i>software</i> GPEC.	92

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Calc	Calculado
Exp	Experimental
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
DIPPR	<i>Data compilation of pure compound proprieties</i>
DMR	Desvio médio relativo
LLV	Líquido-líquido-vapor
LV	Líquido-vapor
LCEP	Ponto crítico inferior terminal (<i>Lower Critical End Point</i>)
MLK	Regra de Lee-Kesler
MCG	Método de Constantinou-Gani
MMG	Método de Marrero-Gani
MJR	Método de Joback-Reid
MP	Regra de Pitzer
PR-EOS	Equação cúbica de estado de Peng-Robinson
SRK-EOS	Equação cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong
UCEP	Ponto crítico superior terminal (<i>Upper Critical End Point</i>)
vdW	Regra de mistura de van der Waals

LISTA DE SIMBOLOS

$a(T)$	Parâmetro de atração intermolecular
b	Co-volume
FO	Função objetivo
\hat{f}_i^l	Fugacidade da espécie i na mistura na fase líquida
\hat{f}_i^v	Fugacidade da espécie i na mistura fase vapor
k_{ij}	Parâmetro de interação binária
l_{ij}	Parâmetro de interação binária
Np	Número de pontos
P	Pressão
P_c	Pressão crítica
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
x_i	Fração molar da espécie i na fase líquida
y_i	Fração molar da espécie i na fase vapor
$\hat{\phi}_i^l$	Coefficiente de Fugacidade da espécie i na mistura da fase líquida
$\hat{\phi}_i^v$	Coefficiente de Fugacidade da espécie i na mistura da fase líquida

RESUMO

O aumento do consumo energético associado ao crescimento populacional vem preocupando governos mundiais devido à possível escassez dos combustíveis fósseis e, como consequência, a busca pelo desenvolvimento de energia renováveis vem aumentando. O biodiesel surge como um forte candidato entre estas fontes, sendo formado por uma mistura de alquilésteres de ácido graxo de cadeia longa, o qual também é produzido industrialmente pela transesterificação de gorduras animais ou óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta. Compreender o comportamento de equilíbrio de fases de sistemas envolvidos na produção de biodiesel é fundamental para projetar e otimizar processos que envolvem separação, produção, armazenamento e combustão de espécies presentes na produção do biodiesel. O objetivo desta dissertação foi avaliar o desempenho preditivo da equação de estado de Peng-Robinson com regra clássica de mistura de van der Waals e métodos de contribuição de grupos indicados na literatura os quais estimam as propriedades críticas de substâncias puras, para modelar o equilíbrio líquido-vapor de sistemas presentes na produção de biodiesel. O trabalho foi dividido em quatro estudos de casos. O primeiro avalia a *performance* de três combinações de propriedades críticas diferentes sobre a avaliação do sistema constituído por ácido oleico + etanol, a altas pressões, considerando a possível reação de esterificação entre o ácido e o álcool formando éster e álcool. Os demais estudos avaliaram o desempenho de um conjunto de parâmetros críticos para os sistemas contendo éster etílico + etanol, biodiesel + álcool e óleo de soja + metanol/etanol/n-hexano, a pressões subatmosféricas. Verificou-se que para os sistemas subatmosféricos a modelagem preditiva foi eficiente apresentando erros inferiores a 5%, com exceção para os sistemas contendo óleo de soja. Para o sistema etanol + ácido oleico foi possível identificar a influência da reação sobre a curva de ponto de bolha.

Palavras-chave: biodiesel, Peng-Robinson, van der Waals, subatmosférica, métodos de contribuição de grupos

ABSTRACT

The increase in energy consumption associated with population growth has been worrying global governments, as a result the search for the development of renewable energy is increasing. Biodiesel appears as a strong candidate among them, being formed by a mixture of long chain fatty acid alkyl esters and industrially produced by the transesterification of animal fats or vegetable oils with short-chain alcohols. Understanding the phase equilibrium behavior for systems involved in biodiesel production is fundamental for designing and optimizing processes involving the separation, production, storage and combustion of compounds in biodiesel production. The objective of this dissertation was to evaluate the predictive performance of the Peng-Robinson equation, classical van der Waals mixing rule, and contribution methods indicated in the literature to determine the critical properties of pure substances, to model the liquid-vapor equilibrium systems present in biodiesel production. The work was divided in four case studies, the first evaluates the performance of three different critical properties of different oleic acid + ethanol systems, at high pressures, was considered the possible esterification reaction between the acid and the alcohol forming ester and alcohol. The other studies evaluated the performance for the systems containing ethyl ester + ethanol, biodiesel + alcohol and soybean oil + methanol/ethanol/n-hexane, at subatmospheric pressures. It was verified that for the subatmospheric systems the predictive modeling was efficient presenting deviations less than 5%, except for systems containing soybean oil. For the ethanol + oleic acid system it was possible to identify the influence of the reaction on the bubble point curve.

Keywords: biodiesel, Peng-Robinson, van der Waals, subatmospheric, contribution group method

1. INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis fósseis foi alavancado com o surgimento das máquinas térmicas durante a revolução industrial, sendo responsável por diversos impactos negativos ambientais, políticos e socioeconômicos como poluição do ar, chuvas ácidas, aquecimento global, variações climáticas e instabilidade econômica ao longo dos anos. Devido à consciência ambiental, o possível esgotamento das reservas de petróleo e a sua influência no desenvolvimento econômico, os governos mundiais vêm criando políticas favoráveis ao desenvolvimento de fontes de energias alternativas e renováveis, como os biocombustíveis. Dentre elas, o biodiesel destaca-se em virtude da menor toxicidade dos gases emitidos provenientes de sua combustão, baixos teores de enxofre, qualidade de ignição, segurança operacional e poder calorífico (ARVELOS, 2014; BARROS, 2016; TABATABAIE; TAHAMI; MURTHY, 2018).

O biodiesel é um biocombustível formado por uma mistura de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, produzidos em larga escala a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos. Estes triglicerídeos são provenientes de óleos vegetais e gordura animal pela adição de álcoois de cadeia curta como etanol e metanol, por via catalítica ou não. Geralmente, para as condições de produção subcríticas é necessária a presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos, enquanto as condições supercríticas dispensam o uso de catalisadores por causa da maior solubilidade, entre as prováveis regiões heterogêneas. A rota supercrítica tem sido amplamente estudada por facilitar o processo de purificação e separação dos produtos devido à ausência de catalisadores (BARROS, 2016; GONZALEZ, 2012; MEHER; VIDYASAGAR; NAIK, 2006; TRENTIN, 2010).

As equações de estado cúbicas dependem das informações do ponto crítico (temperatura e pressão) e as mesmas têm grande aplicabilidade na engenharia de processos para a modelagem do equilíbrio de fases de substâncias envolvidas na produção de biodiesel. Contudo, as propriedades críticas de alguns compostos de interesse, como, por exemplo, os triglicerídeos de cadeia longa, não estão disponíveis na literatura porque os mesmos sofrem degradação térmica a altas temperaturas. Apesar da carência de dados experimentais de equilíbrio envolvendo componentes presentes na produção de biodiesel em mistura reacional ou em equilíbrio não-reativo, estudos que reportam dados experimentais referentes a esses sistemas vêm crescendo. Diante disso uma alternativa para a modelagem do equilíbrio de

fases pelo uso de equações de estado cúbicas seria através de métodos de contribuição de grupos para determinação das propriedades críticas dos componentes puros (ARVELOS et al., 2014; FANG et al., 2008; SALES-CRUZ et al., 2010).

De acordo com o apresentado, o objetivo geral da presente dissertação foi avaliar o desempenho de conjuntos de métodos de contribuição de grupos para estimativa das propriedades críticas e de substâncias presentes em sistemas de produção de biodiesel, através da equação de Peng Robinson com regra de mistura de van der Waals.

Os objetivos específicos foram desenvolvidos em forma de estudos de caso e são listados a seguir:

- Avaliar o comportamento de três combinações de métodos sobre o equilíbrio líquido-vapor e o ponto crítico do sistema ácido oleico + etanol, e compará-los com dados experimentais;
- Avaliar o efeito da esterificação sobre o equilíbrio líquido-vapor para o sistema ácido oleico + etanol;
- Avaliar o desempenho, de modo preditivo, de métodos de contribuição de grupos indicados na literatura para os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol, biodiesel etílico de soja + etanol, estearato de etila + etanol e palmitato de etila + etanol;
- Avaliar o desempenho, de modo preditivo, e o comportamento do diagrama de fases global de doze combinações de métodos de contribuição para os sistemas óleo de soja + metanol, óleo de soja + etanol e óleo de soja + n-hexano.

A presente dissertação foi dividida em cinco capítulos, para o melhor entendimento. O capítulo 1 apresentou uma breve Introdução apresentando ao leitor a importância dos estudos sobre o biodiesel. No capítulo 2 tem-se a Revisão Bibliográfica apresentando os principais conceitos de equilíbrio líquido-vapor, equações de estado e rotas de produção de biodiesel. O capítulo 3 descreve a metodologia utilizada durante o desenvolvimento do trabalho. O capítulo 4 apresenta os Resultados e Discussões. No capítulo 5 tem-se as principais Conclusões obtidas na dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel: Cenário Energético Nacional e Mundial

Com o crescimento da população mundial e outros fatores como a crescente industrialização do mundo, aumentou-se o consumo de combustíveis fósseis, os quais contribuem para a emissão de gases e partículas que intensificam o efeito estufa. Devido aos problemas ambientais ocasionados pelo uso do petróleo e seus derivados, a busca por fontes alternativas de energias renováveis que apresentem melhor custo benefício e menor emissão de gases do efeito estufa em relação aos combustíveis fósseis tem despertado grande interesse no meio industrial (NEJAD; ZAHEDI, 2018).

Segundo a agência norte americana U.S Energy Information Administration (EIA), estima-se um crescimento mundial do consumo de energia de 28%, entre os anos de 2015 a 2040, sendo o setor industrial o maior responsável pelo acréscimo, como mostra a Figura 2.1. De acordo com a Figura 2.2 a organização também prevê que ao longo desses 25 anos ocorrerá um aumento significativo no uso de energias renováveis, gás natural e derivados do petróleo, enquanto a energia nuclear e o carvão permanecerão praticamente imutáveis.

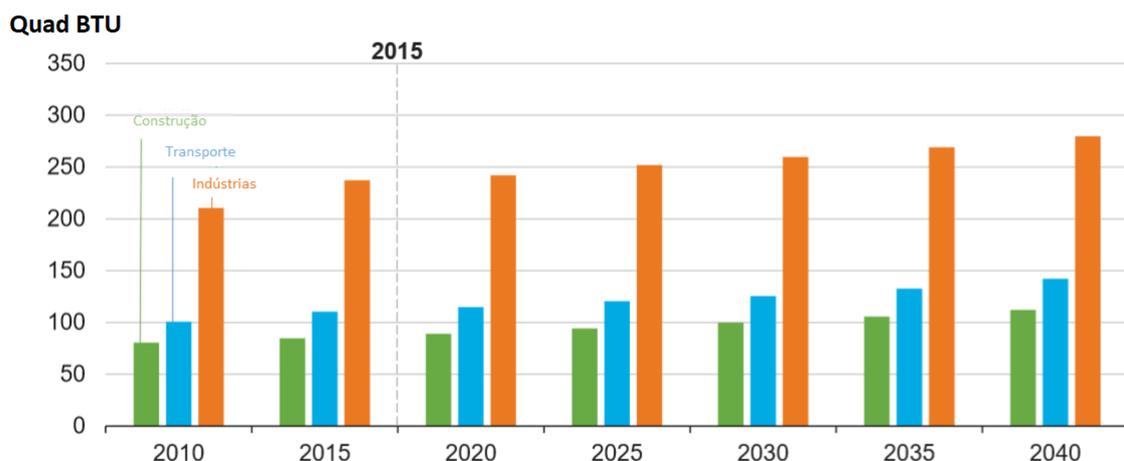


Figura 2.1 – Demanda energética mundial nos setores de construção, transporte e industrial de 2010 a 2040 (EIA) adaptada. Quad BTU= Quatrilhão *British Thermal Unit*

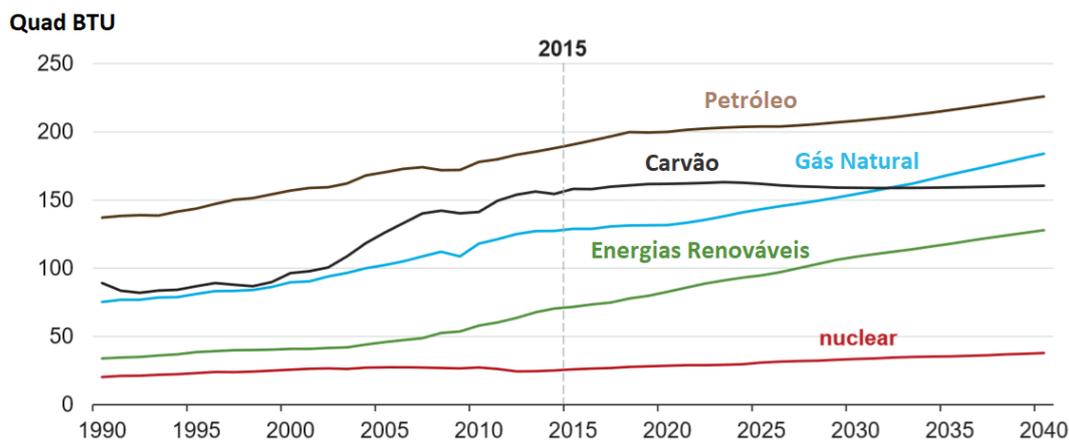


Figura 2.2 – Demanda energética mundial por matéria prima nos setores de construção, transporte e industrial de 2010 a 2040 (EIA) adaptada.

Dentre as possíveis fontes de energia renovável, o biodiesel surge como uma alternativa, sendo produzido através de óleos vegetais ou gordura animal, podendo ser usado parcialmente ou totalmente como combustível em caminhões, tratores, carros, aquecedores ou geradores de energia. Tal biocombustível possui benefícios ambientais como a redução dos gases do efeito estufa, é livre de enxofre, não tóxico e biodegradável. Atualmente vem sendo considerado o melhor substituto para os combustíveis fósseis. Além de ser economicamente competitivo o biodiesel pode ser produzido por pequenas empresas e pequenas comunidades agrícolas desenvolvendo a economia local (MIRANDA et al., 2018).

Estima-se que o consumo anual de biodiesel nos Estados Unidos da América foi de 15 bilhões de litros em 2006, apresentando um acréscimo na taxa de consumo de 30% à 50% por ano, até o final de 2012, no qual alcançou em um consumo anual de 30 bilhões de litros (AYOUB; ABDULLAH, 2012).

Na última década no Brasil, observa-se entre os anos de 2007 e 2015 houve um crescimento da produção, demanda e capacidade nominal, apresentando um leve decréscimo de 2015 para 2016, a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2018) vem estimulando o uso do biodiesel através da Lei nº 13.623/2016 que aumenta gradualmente a fração volumétrica do biocombustível no diesel ao longo dos anos, com projeção de 10% na mistura até março de 2019. A Figura 2.3 mostra a evolução da produção, demanda e capacidade nominal do Brasil ao longo dos últimos anos.

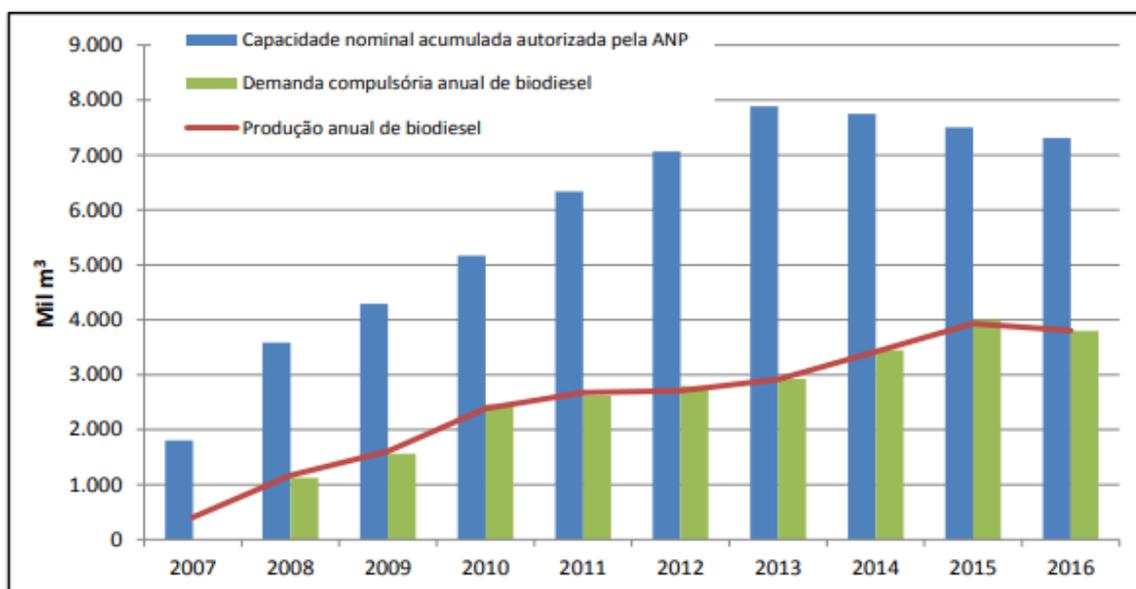


Figura 2.3 – Capacidade nominal, demanda compulsória e produção anual de biodiesel entre os anos de 2007 e 2016 no Brasil (ANP, 2018).

Apesar de o biodiesel ser um forte substituto rentável dos combustíveis fósseis, existem críticas mundiais sobre a sua produção, como o potencial aumento do preço dos alimentos provenientes da biomassa utilizada na produção do biocombustível, a necessidade de expansão da indústria agrícola que resultaria na possível destruição de florestas e outros ecossistemas. Para minimizar esse problema tem-se explorado diferentes matérias-primas para a produção de biodiesel (MIRANDA et al., 2018). A Tabela 2.1 apresenta o percentual das matérias-primas utilizadas por região Brasileira e a Figura 2.4 apresenta o percentual nacional das matérias-primas produção de Biodiesel em Janeiro de 2017.

Tabela .2.1 – Percentual Nacional das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil em Janeiro de 2017.

Matéria-prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	-	47,02%	75,65%	26,72%	65,35%
Gordura bovina	100%	20,61%	4,07%	52,34%	18,59%
Óleo de algodão	-	5,77%	-	-	-
Outros materiais graxos	-	7,08%	20,05%	1,37%	2,82%
Óleo de fritura usado	-	0,03%	0,12%	7,26%	0,14%
Gordura de porco	-	-	0,09%	0,01%	9,72%
Gordura de frango	-	-	0,02%	1,18%	1,05%
Óleo de palma/dendê	-	19,49%	-	11,11%	-
Óleo de colza/canola	-	-	-	-	2,34%

Fonte: ANP, 2018

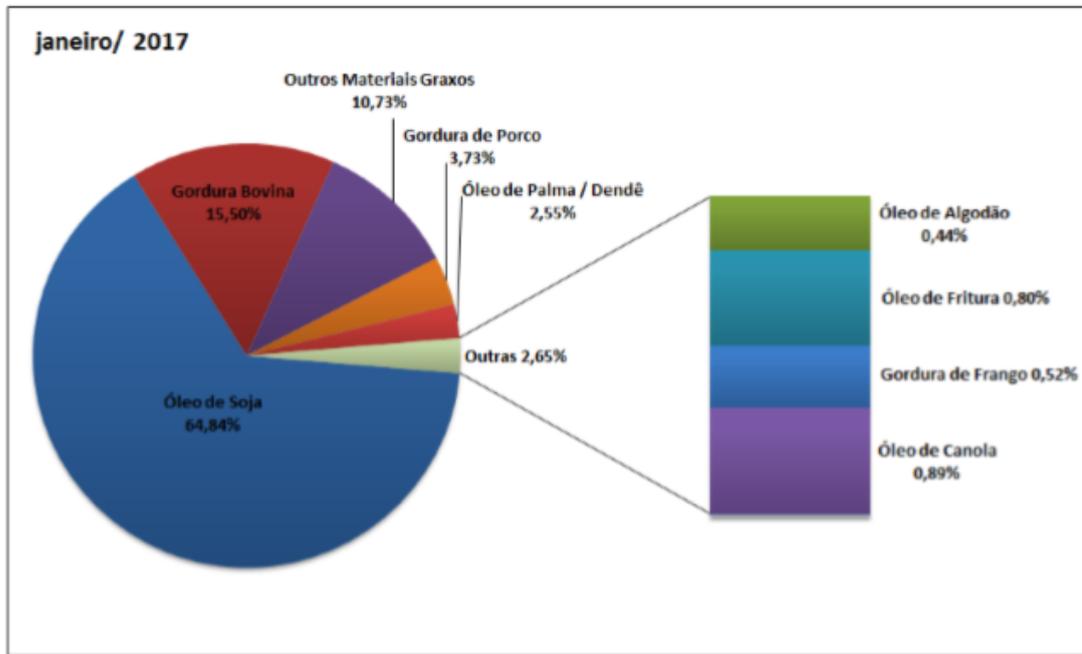


Figura 2.4 – Percentual das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel por Região Brasileira (ANP, 2018).

2.2. Rotas para a produção de Biodiesel

Aproximadamente há 110 anos, Rudolf Diesel, inventor do motor a diesel, avaliou o uso óleo de amendoim em seu motor de combustão interna e notou que o uso dos óleos vegetais era inviável. Isto porque houve formação de coque nos injetores e fuligem dentro camisa do pistão, problemas com lubrificação e danos aos anéis raspadores, devido a alta viscosidade e baixa volatilidade que contribuíam para uma combustão incompleta. Apesar da incompatibilidade com o motor a diesel, Rudolf acreditava que os óleos vegetais seriam possíveis substitutos do diesel tradicional e para contornar esses problemas os óleos deveriam passar por processos químicos como transesterificação, pirólise e emulsificação (MEHER; VIDYASAGAR; NAIK, 2006).

2.2.1. Esterificação

Os ésteres têm um papel importante em todas as áreas da química orgânica sintética e tornar a sua produção eficiente é de suma importância. Os mesmos geralmente são produzidos pela reação catalisada em meio ácido de um ácido carboxílico com um álcool (REKHA et al., 2009). A rota de esterificação foi evidenciada por Fischer e Speier em 1985 e

ficou conhecida por esterificação de Fischer (MORAES CALVALCANTE et al., 2015). A Figura 2.5 e 2.6 apresentam, respectivamente, a esterificação de Fischer catalisada por ácido e o seu mecanismo geral da reação.

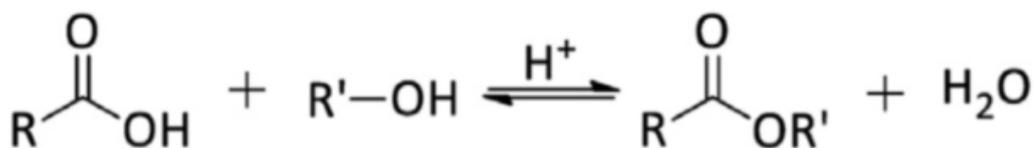


Figura 2.5 – Esterificação de Fischer.
Fonte: Moraes Cavalcante et al. (2015)

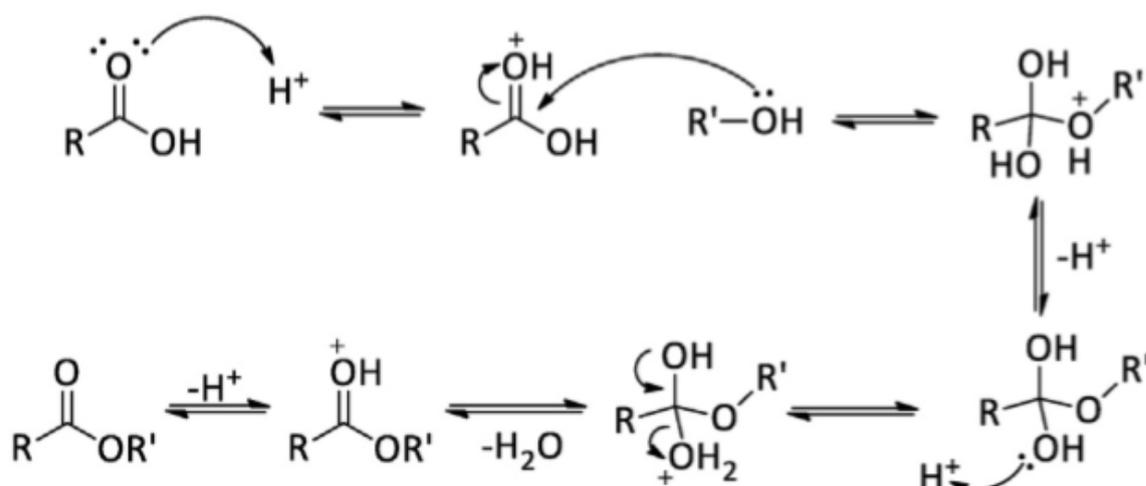


Figura 2.6 – Mecanismo de reação de Esterificação de Fischer.
Fonte: Moraes Cavalcante et al. (2015)

Estudos recentes relacionados à produção de biodiesel através do ácido oleico, analisando os tipos de catalisadores, condições operacionais e a taxa de conversão em biodiesel foram reportados na literatura. Rade et al. (2017) avaliaram a produção de biodiesel através da esterificação do ácido oleico com etanol utilizando o ácido nióbbico como catalisador ácido. Gomes et al. (2018) estudaram o desempenho de diferentes catalisadores heterogêneos ácidos na esterificação do ácido oleico e metanol. Nyugen et al. (2018) estudaram a esterificação catalisada por lipase líquida do sistema metanol e ácido oleico. Shu et al. (2018) analisaram a conversão do sistema metanol e ácido oleico catalisados por ácidos

de Brönsted. Todas as referências citadas mostram que é possível obter-se uma mistura de ésteres de ácidos graxos compatível com a requerida para produção de biodiesel pela rota da esterificação com rendimentos superiores a 90%.

2.2.1. Transesterificação

Gorduras animais ou óleos vegetais são compostos predominantemente por triglicerídeos, decorrentes da combinação da associação entre três moléculas de ácido graxo e uma molécula de glicerol. Estas gorduras e óleos também apresentam em sua composição ácidos carboxílicos, fosfolipídios, esteróis, aromáticos e outras impurezas. A composição de cada triglicerídeo presente no óleo geralmente é expressa em função dos ácidos graxos presentes em sua estrutura (BARROS, 2016), conforme mostra Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Fração dos principais ácidos graxos presentes em diversos óleos vegetais.

Óleo	Fração de ácidos graxos nos óleos vegetais [%]							Ácidos [%]	
	12:00	14:00	16:00	18:00	18:01	18:02	18:03	Saturados	Insaturados
Soja	0,00	0,03	11,01	3,84	23,24	54,43	7,44	14,88	85,12
Canola	0,00	0,03	5,23	2,27	61,09	20,59	10,78	7,54	92,46
Coco	53,63	21,81	10,61	4,02	8,26	1,67	0,00	90,06	9,94
Milho	0,00	0,00	13,23	2,34	30,98	52,41	1,04	15,58	84,42
Palma	0,20	1,11	43,98	4,46	39,92	10,13	0,20	49,75	50,25
Girassol	0,00	0,03	6,21	3,38	16,68	73,69	0,00	9,63	90,37

Fonte: Barros (2016)

A rota industrial utilizada para reação de transesterificação consiste em reagir triglicerídeos de origem vegetal ou animal com um álcool, de preferência metanol ou etanol, na presença de um catalisador, para a formação de glicerol e dos ésteres que compõem o biodiesel (GONZALEZ, 2012).

O tipo de catalisador empregado na produção do biodiesel é de extrema importância, apresentando vantagens e desvantagens ao processo. Os catalisadores ácidos, como ácido fosfórico, clorídrico, sulfúrico e sulfônicos, quando empregados apresentam uma alta taxa de conversão, em torno de 99%, necessitam de temperaturas altas e um tempo de reação elevado em comparação ao catalisador básico. Por sua vez, o uso dos catalisadores básicos, como NaOH, KOH, carbonatos e alcóxidos, conseguem atingir rendimentos idênticos, porém são sensíveis à presença de água e ácidos graxos livres, os quais levam à reação de saponificação que dificulta o processo de separação dos produtos

(TRENTIN, 2010). Devido à reversibilidade da reação, para obter-se grandes conversões, em ambos os casos, é necessário que o álcool utilizado esteja em excesso, com o propósito de deslocar o equilíbrio no sentido do produto, o que torna difícil a recuperação da glicerina do sistema (BARROS, 2016). A Figura 2.7 e 2.8 apresenta a reação global e as reações intermediárias da transesterificação envolvendo um triglicerídeo e um álcool.

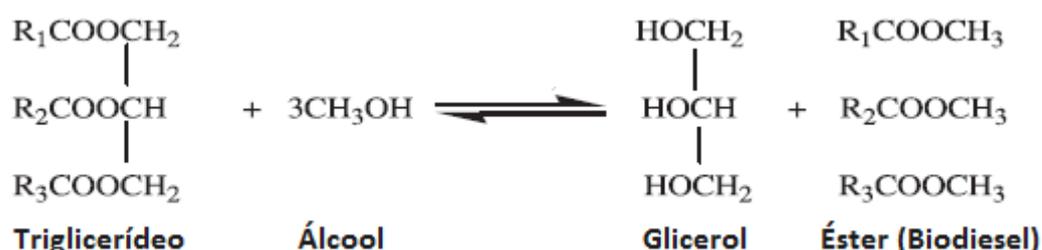


Figura 2.7 – Produção de biodiesel via transesterificação.

Fonte: Barros (2016)

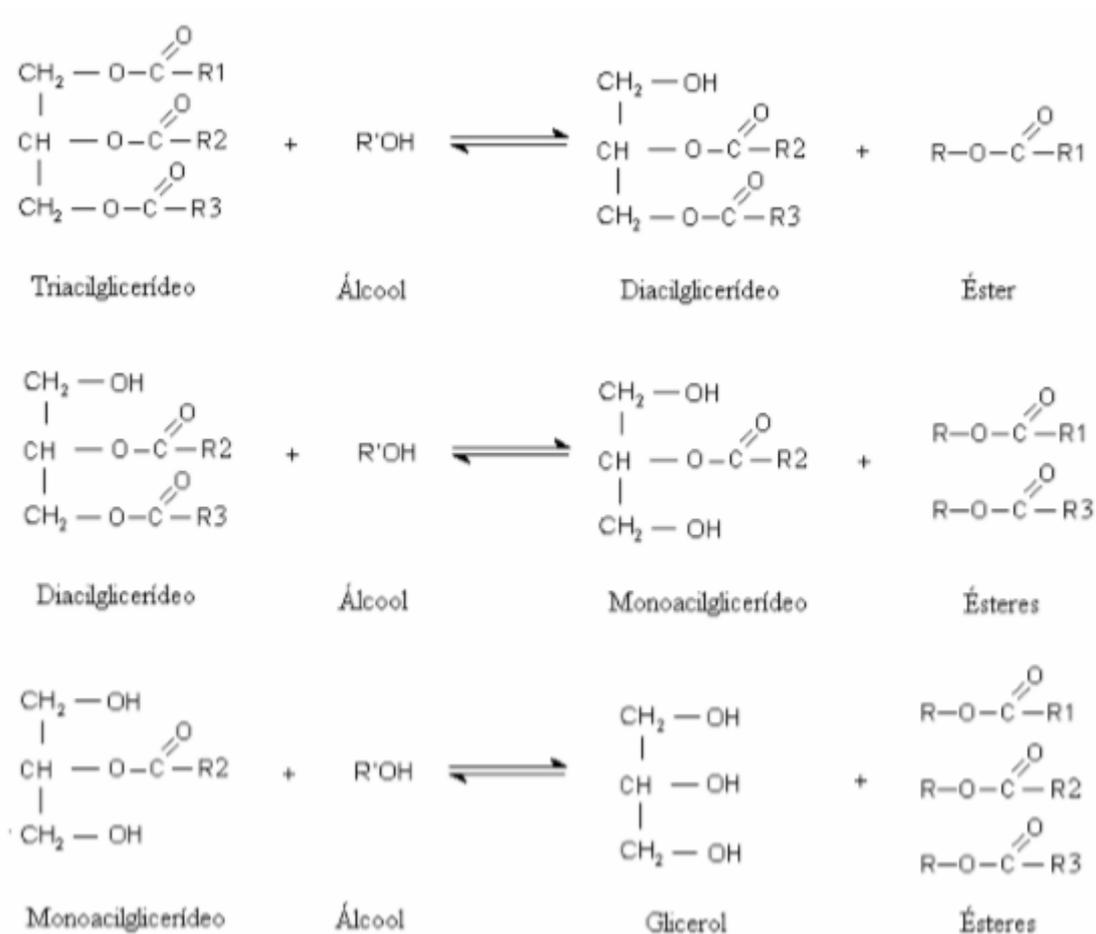


Figura 2.8 – Reações intermediárias para produção de biodiesel via transesterificação.

Fonte: Gonzalez (2012)

Anistecu *et al.* (2008) evidenciou a transição de fases durante a produção de biodiesel através da transesterificação de óleo de soja com etanol. Através da Figura 2.9 é possível perceber formação de mais de uma fase para as temperaturas menores ou iguais a 375 °C. Ao alcançar a temperatura de 400°C o sistema apresentou somente uma fase densa.

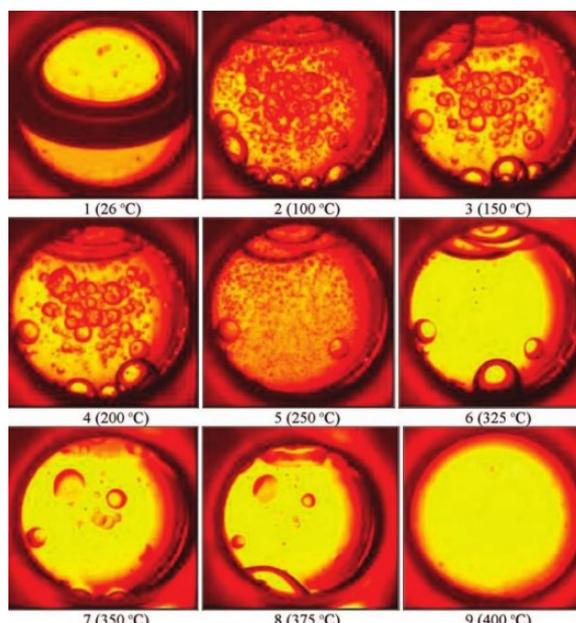


Figura 2.9 – Transição de fases durante a transesterificação do sistema etanol e óleo de soja.
Fonte: Anistecu *et al.* (2008)

Durante estudos de transesterificação de triglicerídeos com metanol, Glišić e Skala (2010) observaram que no início da reação o sistema apresentava duas fases líquidas em equilíbrio. Estes autores também observaram que no decorrer da reação o equilíbrio de fases mudava de acordo com a temperatura, pressão e composição dos componentes envolvidos. As Figuras 2.10 e 2.11 mostram que inicialmente o sistema possui duas fases líquidas e ao longo da reação o sistema se tornou trifásico com o surgimento de uma nova fase líquida.

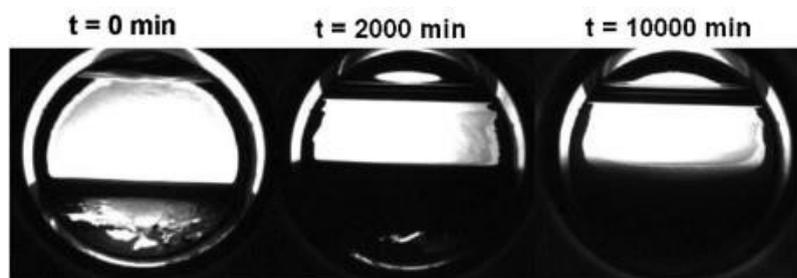


Figura 2.10 – Mudança de fases durante a reação de transesterificação à 423 K e 11 Bar.
Fonte: Glišić e Skala (2010)

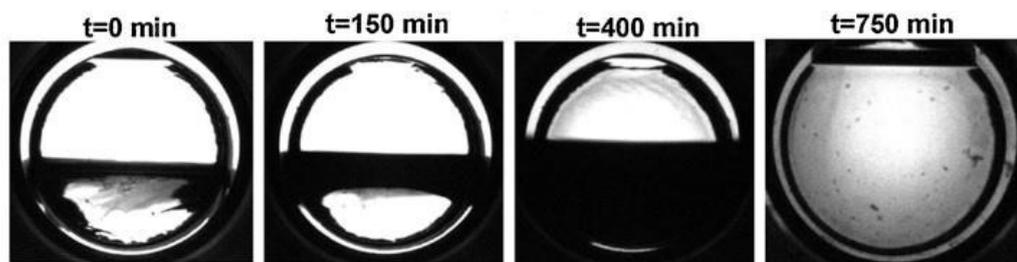


Figura 2.11 – Mudança de fases durante a reação de transesterificação à 423 K e 11 Bar.
Fonte: Glišić e Skala (2010)

De acordo com o apresentado por Anistecu *et al.* (2008) e Glišić e Skala (2010) é possível perceber a importância de conhecer e modelar o equilíbrio de fases de misturas presentes na produção de biodiesel.

2.3. Equilíbrio de fases

A modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases é de suma importância na avaliação de processos químicos uma vez que em muitos processos de separação e purificação o equilíbrio entre fases coexistentes pode ser admitido. Tais processos são predominantemente responsáveis pelos custos de projeto e operação das indústrias químicas (ORBEY; SANDLER, 1998).

A regra das fases de Gibbs é útil para a construção e interpretação do diagrama de fases, ela define a representação geométrica a qual descreve as características da existência e coexistência de um número fixo de fases como mostra a Tabela 2.3 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Tabela 2.3 – Restrição geométrica da regra de fase sobre fases em equilíbrio.

Número de Componentes	Número de fases			
	3	2	1	-
1	3	2	1	-
2	4	3	2	1
3	5	4	3	2
Graus de Liberdade	0	1	2	3
Representação Geométrica	Ponto	Linha	Superfície	Volume

Fonte: Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999)

Os cálculos de Van Koneynburg e Scott (1980) mostraram que quase todos os equilíbrios de fase binários conhecidos, podem ser previstos utilizando a equação de estado de van der Waals com regra de mistura clássica. Os autores classificaram seis tipos de equilíbrios

de fases binários, baseados no formato da linha crítica da mistura e da presença regiões de equilíbrio de fases adicionais (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

A Figura 2.12 mostra o comportamento do tipo I. Nesta Figura, a linha contínua que termina no ponto C1 é a curva líquido-vapor para o componente 1 puro, enquanto a linha contínua que termina em C2 é a curva líquido-vapor para o componente 2 puro. Os pontos C1 e C2 são os pontos críticos de seu respectivo componente puro, sendo que a linha pontilhada que une os dois pontos é a curva crítica da mistura, onde é possível determinar o ponto crítico para uma determinada composição. Este tipo de comportamento é esperado para espécies quimicamente similares e ou que apresentem propriedades críticas similares como os sistemas contendo n-butano + dióxido de carbono, metano + etano e tolueno + benzeno (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

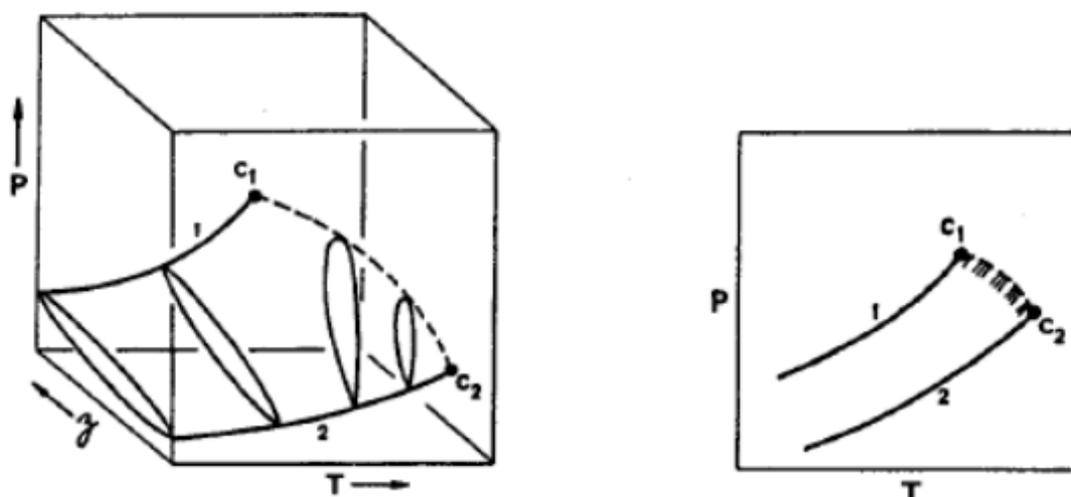


Figura 2.12 – Equilíbrio líquido-vapor em função da temperatura, pressão e composição.
Fonte: Prausnitz, Lichtenthaler, Azevedo (1999)

O Tipo II é semelhante ao Tipo I, com exceção que em baixas temperaturas os componentes 1 e 2 não são totalmente miscíveis, aparecendo uma nova região de equilíbrio de fases. Desta forma o diagrama apresenta uma nova linha de local crítico, representada pela linha crítica denominada LLV (Líquido - Líquido - Vapor), que delimita a região de existência de duas fases líquidas. São exemplos desse tipo de comportamento os sistemas de dióxido de carbono + n-octano e amônia + tolueno. A Figura 2.13 mostra os 6 tipos de comportamento do equilíbrio de fases (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

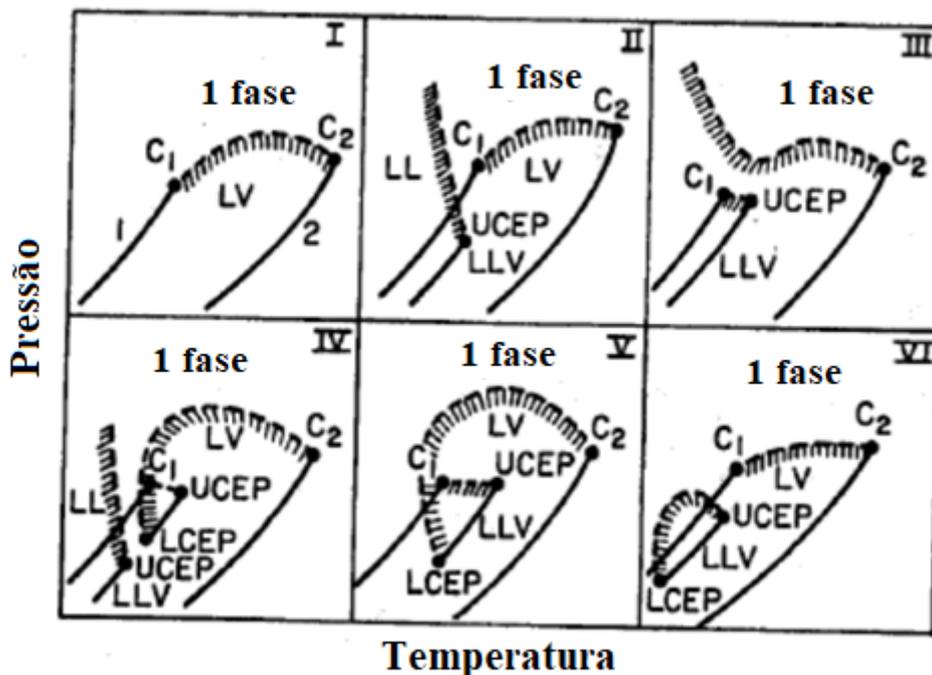


Figura 2.13 – Tipos de comportamento de fase para sistemas binário adaptada.
 C = ponto crítico; L= Líquido; V = Vapor; UCEP= Ponto crítico superior terminal (*Upper Critical End Point*); LCEP= Ponto crítico inferior terminal (*Lower Critical End Point*)
 Fonte: Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999)

Para misturas com grande imiscibilidade, a região crítica líquido-líquido se move para temperaturas maiores podendo interferir na curva crítica líquido-vapor. Logo a região crítica líquido-vapor deixa de necessariamente ser uma linha contínua entre os pontos C1 e C2, como ilustra o comportamento de fase do Tipo III (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

O Tipo IV é similar ao Tipo V. Em ambos, a linha crítica começa em C2 e termina em LCEP. Porém no Tipo IV, existem duas regiões de equilíbrio LLV: a primeira entre baixas temperaturas terminando em UCEP e a segunda, com o aumento da temperatura e pressão, entre os pontos LCEP e UCEP (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Em misturas do Tipo V, a primeira ramificação da linha crítica parte de C1 para UCEP como no Tipo III. O segundo ramo vai de C2 a LCEP. Ao contrário do Tipo IV, em misturas do Tipo V os líquidos são completamente miscíveis abaixo do LCEP. A Figura 2.14 fornece uma representação esquemática do que é observado entre LCEP e UCEP. Duas fases líquidas existem somente para temperaturas entre os pontos críticos finais. Na temperatura do LCEP, o menisco entre os dois líquidos desaparecem, enquanto em UCEP, é a interface gás-líquido que desaparece, deixando em ambos os casos uma fase líquida em equilíbrio com uma fase gasosa (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

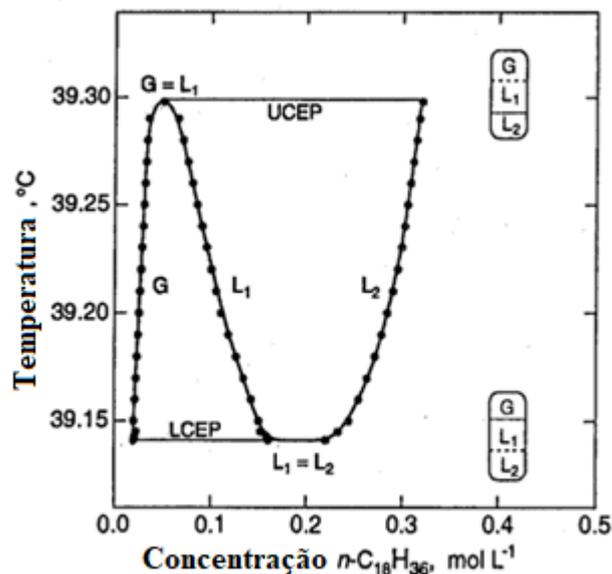


Figura 2.14 – Comportamento trifásico e representação esquemática entre UCEP e LCEP adaptada.

Fonte: Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999)

Por último, tem-se as misturas binárias do Tipo VI que apresentam duas curvas críticas: uma que conecta os pontos C1 e C2 e outra que liga os pontos LCEP e UCEP formando uma zona de imiscibilidade. Nota-se que a diferença entre os sistemas do Tipo II do Tipo VI é a presença do LCEP (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1969).

Quando se mantém a composição global constante, pode-se construir diagramas de pressão *versus* temperatura, denominados isopletras ou envelope de fases (vide Figura 2.15). Nestes envelopes, a linha pontilhada representa a curva dos pontos de bolha do sistema, enquanto a linha contínua a curva dos pontos de orvalho (MICHELSEN, 1994). O ponto de encontro entre as duas curvas, apresenta composições idênticas em ambas as fases, sendo assim denominado ponto crítico (SOETIKNO et al., 2014).

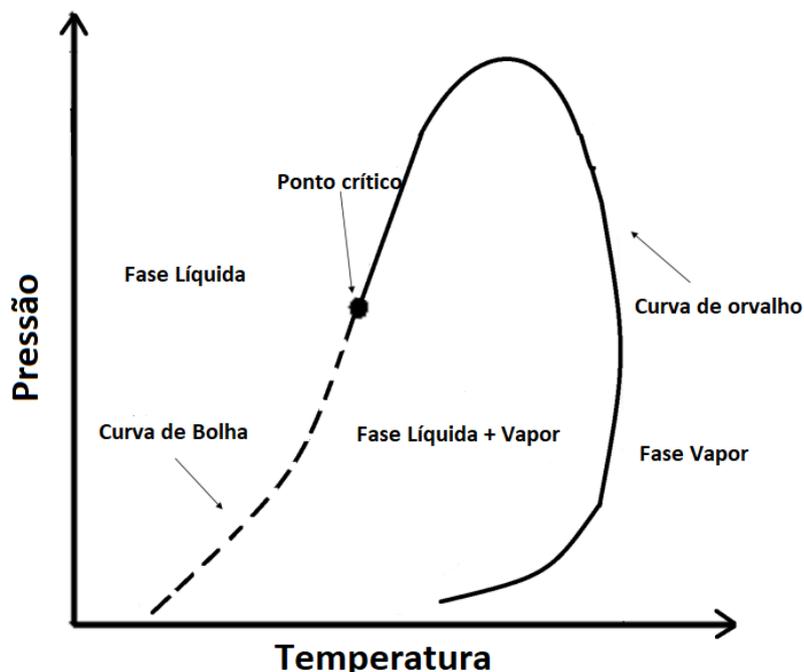


Figura 2.15 – Representação do envelope de fases, adaptada.
 Fonte: Soetikno *et al.* (2014)

2.4. Predição do equilíbrio de fases através de equações de estado

As equações de estado representam uma importante ferramenta na termodinâmica, pois através delas é possível calcular o equilíbrio de fases através da temperatura e pressão do sistema. Além disso, podem fornecer outras propriedades térmicas e volumétricas. Mais de 100 modelos de equações de estado cúbica foram publicadas desde o surgimento da equação de estado cúbica de van der Waals. Em geral, estas equações apresentam como vantagem facilidade na implementação, velocidade e resultados precisos, sendo então utilizadas industrialmente nos setores de óleo e gás (KONTOGEORGIS; ECONOMOU, 2010).

As equações cúbicas de estado ainda são muito utilizadas nos dias atuais, apresentando algumas modificações em relação ao modelo proposto por van der Waals há aproximadamente 145 anos, como as equações de Soave Redlich-Kong (SRK-EOS) e a de Peng-Robinson (PR-EOS). Estas equações foram desenvolvidas respectivamente nos anos de 1972 e 1976, sendo as mais aceitas e usadas nas indústrias petrolíferas, devido à sua praticidade (KONTOGEORGIS; ECONOMOU, 2010).

Tsonopoulos e Heidman (1986) destacaram os pontos mais importantes em se utilizar as equações cúbicas de estado, como:

- São modelos simples e capazes de executar cálculos rápidos;
- São aplicáveis em uma ampla faixa de temperatura e pressão;
- São capazes de descrever as propriedades dos componentes nas fases líquida e vapor, sendo também utilizada para prever o comportamento do equilíbrio de fases;
- Na maioria dos casos, não há a necessidade de mais de um parâmetro de interação entre gases e hidrocarbonetos para se obter bons resultados;
- Apresentam resultados satisfatórios para sistemas de equilíbrio líquido-vapor à alta e baixa pressão;
- Apresentam bons resultados para sistemas multicomponentes envolvendo hidrocarbonetos, gases e outros componentes apolares, utilizando os parâmetros de interação binária;
- Variedade na existência de banco de dados e correlações de parâmetros de interação binária;
- Combinadas com a regra clássica de mistura de van der Waals, apresentam bons resultados ao prever o comportamento do equilíbrio de fases de sistemas simples e sistemas com misturas polares.

Além dos pontos positivos do uso das equações cúbicas de estado, Tsonopoulos e Heidman (1986) também mostraram os aspectos negativos de usá-las, como:

- Os cálculos, em alguns casos, são muito sensíveis aos parâmetros de interação especialmente em sistemas de hidrocarbonetos e gás;
- Os parâmetros de interação são muitas vezes dependentes da temperatura;
- Apresentam grande desvio do volume líquido predito em comparação aos dados experimentais, não afetando a *performance* em relação aos cálculos dos equilíbrio de fases. A equação de Peng-Robinson nesse quesito apresenta melhores resultados em comparação a equação de Soave Redlich-Kong;
- As pressões de vapor são muito sensíveis às propriedades críticas,

principalmente a temperatura crítica, em baixas temperaturas e pressões.

2.4.1. Equações de estado

A Equação 2.1 apresenta a forma geral das equações cúbicas de estado de Soave Redlich-Kong e Peng-Robinson (SMITH;VAN;NESS,2009).

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \varepsilon b)(V + \sigma b)} \quad (2.1)$$

Na equação 2.1, $a(T)$ é o parâmetro de atração intermolecular e b o co-volume do componente puro. Estes parâmetros são estimados através da temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico e da temperatura reduzida do componente como mostram as Equações 2.2 e 2.3. Ω , ψ , ε e σ são parâmetros que dependem somente do tipo de equação cúbica de estado (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010).

$$a(T) = \psi \frac{\alpha(T_r)R^2T_c^2}{P_c} \quad (2.2)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.3)$$

As equações 2.4-2.8 apresentam os parâmetros para a equação de estado de Peng-Robinson.

$$\sigma = 1 + \sqrt{2} \quad (2.4)$$

$$\varepsilon = 1 - \sqrt{2} \quad (2.5)$$

$$\psi = 0,45724 \quad (2.6)$$

$$\Omega = 0,07780 \quad (2.7)$$

$$\alpha(T_r)_{PR-EOS} = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26922\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (2.8)$$

Quando as equações cúbicas de estado são usadas para avaliar propriedades termodinâmicas de sistemas com mais de um componente, faz-se necessário o uso de regras de misturas para calcular os parâmetros $a(T)$ e b existentes na Equação 2.1. A regra de mistura de van der Waals tem sido vastamente utilizada, devido a sua facilidade de implementação e bons resultados ajustáveis, através dos parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010).

A forma geral da regra de mistura de van der Waals é apresentada nas equações 2.9-2.11, sendo que x_i e x_j representam, respectivamente, as frações molares dos componentes i e j em mistura:

$$a = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n x_i x_j a_{ij} \quad (2.9)$$

$$b = \sum_{i=0}^n x_i b_i \quad (2.10)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.11)$$

Pode-se expandir a regra de mistura clássica de van der Waals utilizando dois parâmetros de interação binária. Neste caso, a Equação 2.10 é substituída pelas equações 2.12 e 2.13.

$$b = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n x_i x_j b_{ij} \quad (2.12)$$

$$b = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.13)$$

Kontogeorgis e Folas (2010) listaram as competências e limitações ao se utilizar as equações cúbicas de estado associadas à regra clássica de van der Waals. As competências são:

- Modelos simples, de fácil implementação e que apresentam cálculos velozes;
- Excelentes resultados na predição do equilíbrio líquido-vapor a baixas e altas pressões, para misturas com hidrocarbonetos, gases+hidrocarbonetos e outros compostos apolares;
- Podem ser preditivas em casos de:
 - Valores baixos e nulos de k_{ij} para mistura de hidrocarbonetos;
 - Utilizar do mesmo k_{ij} em diferentes temperaturas e/ou sistemas similares;
 - Correlação de sistemas binários e predição de sistemas multicomponentes;

- Diversos anos de experiência e familiaridade, como base de dados e correlações de parâmetros de interação binária, k_{ij} ;
- Flexibilidade nas correlações ao utilizar dois parâmetros de interação binária, k_{ij} e l_{ij} ;
- Permite o desenvolvimento de rotinas que permitem calcular os pontos críticos da mistura;
- Podem ser utilizadas para calcular várias propriedades além do equilíbrio de fases, como calor específico, volume de excesso, velocidade do som entre outros.

Entre as limitações tem-se:

- Problemas computacionais próximos a regiões críticas;
- Baixa precisão quando tem-se o domínio de uma fase condensada;
- Impossível de correlacionar equilíbrio líquido-líquido para sistemas com alta imiscibilidade;
- Os resultados podem ser altamente sensíveis aos fatores de interação binária, como os sistemas gás + hidrocarbonetos;
- Os parâmetros de interação binária devem sempre ser ajustados através de dados experimentais e não podem ser tipicamente generalizados;
- As propriedades críticas de substâncias pesadas, termicamente instáveis nem sempre estão disponíveis;
- Os cálculos podem ser sensíveis de acordo com as propriedades críticas utilizadas;
- Os volumes de líquidos não bem preditos;
- Problemas perto do ponto crítico ou a temperaturas muito baixas;
- Geralmente, não conseguem representar com sucesso as propriedades de excesso.

2.4.2. Estudos envolvendo sistemas presentes na produção do biodiesel

Prever o equilíbrio de fases de componentes presentes na produção do biodiesel é crucial para o desenvolvimento de processos industriais, possibilitando o projeto e otimização de equipamentos de separação, produção, armazenamento e combustão (BELTING et al.,

2015; VENERAL et al., 2013).

Conforme já mencionado, é necessário conhecer as propriedades críticas dos componentes puros para estudar o equilíbrio de fases de misturas através das equações cúbicas de estado.

Para contornar a ausência das propriedades críticas de algumas substâncias, alguns trabalhos vem avaliando o desempenho de métodos de contribuição de grupo associados a equações cúbicas de estado e regras de mistura, com o objetivo de definir quais métodos têm um melhor desempenho (ARVELOS et al., 2014).

Sales-cruz et al. (2010) avaliaram a *performance* dos métodos de contribuição de Joback e Reid (1987), Constantinou e Gani (1990) e Marrero e Gani (2001), para determinar a pressão crítica e temperatura crítica de triglicerídeos, ácidos graxos e ésteres etílicos presentes na formação do biodiesel. Os autores concluíram que o método de Constantinou e Gani foi melhor entre os selecionados.

Arvelos et al. (2014) estudaram o desempenho de métodos de contribuição de grupo para a previsão de propriedades críticas através da equação de Peng-Robinson e a regra clássica de van der Waals, para sistemas envolvendo triglicerídeos, ésteres e glicerol. Os autores verificaram que as melhores combinações de métodos, para estimar a temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico foram, respectivamente, os métodos de Constantinou-Gani, Marrero-Gani e a regra de Lee-Kesler para os triglicerídeos; e os métodos de Joback-Reid, Marrero-Gani e a regra de Pitzer para os ésteres.

Diferentemente de Arvelos et. al (2014), Barros (2016), através dos dados experimentais de temperatura e pressão crítica reportados por Nikitin e Popov (2014; 2015), verificou que os métodos de contribuição de grupos com o melhor desempenho, para os ésteres metílicos, são o de Marrero-Gani para a temperatura crítica e Joback-Reid para a pressão crítica apresentando desvios médios relativos de 0,55% e 5,9%, respectivamente.

Barros (2016) calculou as propriedades críticas dos triglicerídeos pelos métodos indicados por Arvelos (2014) e, como consequência da ausência de dados experimentais e similaridade entre as moléculas, o autor utilizou o os mesmos métodos para determinar as propriedades críticas dos monoglicerídeos e diglicerídeos.

Bharath et al. (1889, 1992, 1993) reportaram uma grande quantidade de dados de equilíbrio líquido-vapor de substâncias importantes na produção do biodiesel, como sistemas binários de ésteres etílicos de ácidos graxo + dióxido de carbono (BHARATH et al., 1989); os sistemas binários de dióxido de carbono + ácido oleico, dióxido de carbono + trioleína,

dióxido de carbono + óleo de palmiste, dióxido de carbono + óleo de gergelim na faixa de temperatura entre 313K e 353K (BHARATH et al., 1992); e sistemas binários de ácidos graxos + dióxido de carbono (BHARATH et al.,1993). Bharath *et al.* (1889, 1993) utilizaram a equação de Peng-Robinson com a regra de mistura de van der Waals com dois parâmetros de ajustes, k_{ij} e l_{ij} para modelar os sistemas. Os autores estimaram as propriedades dos componentes puros utilizando o método de contribuição de Lyndersen (1955) para a pressão crítica, o método de contribuição de Meissner (1949) para a temperatura crítica e o método de Lee-Kesler (1975) para o fator acêntrico.

Zou et al. (1990) averiguaram o comportamento do equilíbrio de líquido-vapor para sistemas os sistemas binários de dióxido de carbono + ácido oleico, dióxido de carbono + ácido linoleico, dióxido de carbono + oleato de metila e dióxido de carbono + linoleato de metila, entre as frações molares de 0,5 e 1,0 de dióxido de carbono para as temperaturas de 313 K e 333 K. Os autores utilizaram a equação Redlich-Kwong com a regra de mistura de Panagiotopoulos e Reid (1986,1987) com dois parâmetros de interação binária, sendo as propriedades críticas dos componentes puros estimadas por Zou et al. (1989). A modelagem foi satisfatória apresentando erros inferiores a 1,64%.

Yau et al. (1992) estudaram o equilíbrio de fases de ácidos carboxílicos, como ácido láurico, ácido palmítico e ácido eicosanoico, com dióxido de carbono entre as altas pressões de 10 bar e 50 bar nas temperaturas de 373,2 K 423,2 K e 473,2 K. Os erros referentes à modelagem foram de até 5,80%. As propriedades críticas dos ácidos carboxílicos foram estimadas pelo método de Lyndersen (1955), o fatores acênticos pela correlação de Lee-Kesler (1975) e a equação de estado modificada de Soave com um parâmetro de interação binária proposta por Graboski e Daubert (1978).

Lanza et al. (2005) investigaram o comportamento do equilíbrio de fases nos sistemas binários de óleo de rícino + propano e óleo de rícino + n-butano, na faixa de temperatura entre 303,15 K à 423,15 K, até a pressão de 240 bar, em diversas frações molares. Os autores constataram presença de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor ao longo dos experimentos.

Ndiaye et al. (2006) calcularam as propriedades críticas e o fator acêntrico dos óleos de rícino, oliva, soja e biodiesel etílico a partir do método de contribuição de Constantinou e Gani (CONSTANTINO; GANI, 1994). Neste trabalho, os óleos e o biodiesel foram tratados como pseudocomponentes os quais tiveram suas propriedades calculadas através de regras de mistura. Os sistemas binários contendo óleos vegetais ou seus

ésteres etílicos, com dióxido de carbono, etanol, n-propano ou n-butano ou hidrocarbonetos foram modelados através da equação cúbica de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação e SAFT, encontrando-se em concordância com os dados experimentais.

Glišić et al. (2007) investigaram experimentalmente a transição de fases do sistema pseudobinário de óleo de girassol + metanol entre as faixas de temperaturas e pressão de, respectivamente, 473 à 503 K e 10 à 56 bar. Os autores empregaram as equações de Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura de van der Waals, Mathias-Klotz-Prausnitz e Adachi-Sugie. As propriedades críticas foram calculadas pelo método de contribuição de Marrero-Gani. Entre os modelos estudados a equação de Redlich-Kwong-Aspen com a regra de van der Waals apresentou o melhor desempenho. Contudo, a equação de Peng-Robinson ajustou satisfatoriamente o comportamento dos dados experimentais obtidos.

Shimoyama et al. (2007, 2008) estudaram o equilíbrio de fases de sistemas envolvendo álcool + éster até as pressões de 60 bar, entre as temperaturas de 493 à 543 K. O sistemas estudados foram metanol + laurato de metila, metanol + miristato de metila (SHIMOYAMA et al., 2007) e etanol + laurato de etila, etanol + miristato de etila (SHIMOYAMA et al., 2008). Os dados experimentais foram modelados pela equação de estado de Peng-Robinson com as regras de mistura de Wong-Sandler para os sistemas contendo ésteres metílicos e PRASOG para os sistemas com ésteres etílicos. As propriedades críticas para os ésteres etílicos foram determinadas a partir método de Marrero-Gani para P_c e T_c , e o método de Constantinou-Gani para o ω . Para os ésteres metílicos que não possuíam as propriedades críticas disponíveis na literatura, utilizaram os métodos de Constantinou-Gani para estimar P_c e T_c . O parâmetro ω foi calculado através da extrapolação de dados experimentais da pressão de vapor.

Guo et al. (2007, 2009) reportaram uma considerável quantidade de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas pseudobinários de biodiesel de girassol à baixa pressão, para o sistema biodiesel etílico de girassol + etanol. Os dados experimentais foram correlacionados pela equação de Antoine (GUO et al., 2007). Com relação o sistema biodiesel metílico de girassol + etanol utilizaram-se as equações de Wilson e Antoine (GUO et al., 2009). Em ambos os casos, os modelos conseguiram representar bem os sistemas apresentando desvios inferiores à 1,14%.

Dados experimentais do equilíbrio de fases, contendo os sistemas binários glicerol

+ álcool, como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol e 1-butanol e o sistema ternário glicerol + metanol + oleato de metila, à pressão atmosférica, foram mensurados por Oliveira et al. (2009). Para modelar os sistemas, foi utilizada a equação de estado CPA proposta por Kontogeorgis et al. (1996). Os sistemas binários contendo glicerol + álcool apresentaram desvio médio relativo abaixo de 1%. Em relação ao sistema ternário, os resultados para a modelagem do equilíbrio líquido-líquido, nas quatro temperaturas avaliadas entre 313 K e 373 K, foram considerados satisfatórios.

Comim et al. (2009) investigaram o equilíbrio de fases do sistema ternário de dióxido de carbono + etanol + ácido palmítico na faixa de temperatura entre 303 K e 343 K até a pressão de 200 bar. As propriedades críticas e o fator acêntrico do ácido palmítico, utilizadas na modelagem do equilíbrio líquido-vapor, foram determinadas por Araújo e Meirelles (2000) e Bertakis et al. (2007). Os dados experimentais foram correlacionados através da equação cúbica de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura de van der Waals com dois parâmetros. O conjunto de propriedades termodinâmicas definidas pelo método de contribuição proposto por Araújo e Meirelles (2000) alcançou resultados satisfatórios ao modelar o sistema, enquanto o método de contribuição proposto por Bertakis et al. (2007) não apresentou bons resultados.

Hong et al. (2010) estudaram o equilíbrio líquido-vapor do sistemas binário CO₂ + ácido oleico e dos sistemas pseudobinários CO₂ + óleo de palma e CO₂ + óleo de palmiste, nas respectivas faixas de temperaturas e pressões: de 332,2 K à 373,2 K e 85 bar à 350 bar. Os dados experimentais obtidos foram correlacionados pela equação de Peng-Robinson modificada por Stryjed-Vera (STRYJEK; VERA, 1986) com regra de mistura de Wong-Sandler. O modelo UNIQUAC foi utilizado para calcular a energia livre de Gibbs de excesso. As propriedades críticas empregadas relativas aos componentes puros foram estimadas pelos métodos de Lin et al. (2010) e Espinosa et al. (2010). O desvio relativo entre os valores preditos e experimentais esteve na faixa de 6,9% à 8,7%. Segundo os autores, o modelo empregado foi então capaz de prever o comportamento dos sistemas ajustados nessas faixas de temperatura e pressões.

Oliveira et al. (2009;2010a;2010b) determinaram os pontos de bolha, à pressão atmosférica, de sistemas binários de ésteres etílicos e álcool, combinando metanol ou etanol com laurato de metila, miristato de metila e oleato de metila (OLIVEIRA, 2010a). Experimentos a altas pressões, entre 20 bar e 120 bar, também foram realizados para sistemas envolvendo metanol ou etanol com laurato de metila, miristato de metila, glicerol e biodiesel

metílico (OLIVEIRA, 2010b). A modelagem do equilíbrio líquido-vapor foi realizada a partir da equação de estado CPA-EOS. Os desvios médios relativos entre os dados experimentais e os calculados foram menores que 0,5% para os sistemas à pressão atmosférica e menores que 2% para os sistemas a alta pressão.

Coelho et al. (2011) correlacionaram dados experimentais a partir dos modelos de NRTL, UNIQUAC e UNIQUAC-Dortmund para a fase líquida e a equação de Antoine para a fase gasosa. Os mesmos foram obtidos através do método de ebuliometria, em diferentes frações molares entre as pressões de 0,14 bar e 0,96 bar, dos sistemas binários de etanol + estearato de etila, etanol + palmitato de etila e etanol + glicerol e água + glicerol. Os modelos escolhidos apresentaram bons ajustes para os quatro sistemas estudados, com exceção do sistema água + glicerol correlacionado por UNIQUAC-Dortmund.

Silva et al. (2011) avaliaram o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas etil palmitato + etil estearato à pressão de 0,053 bar; etil palmitato + etil oleato às pressões de 0,053 bar e 0,093 bar; e etil palmitato + etil linoleato à pressão de 0,093 bar. Os sistemas apresentam os principais ésteres obtidos através da transesterificação do óleo de soja com etanol, apresentando bons resultados ao serem modelados mediante dos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC para a fase líquida e a equação da coexistência (VAN NESS;BYER;GIBBS,1973) para a fase gasosa.

Os sistemas binários e ternários envolvendo dióxido de carbono, biodiesel metílico de soja, metanol e dióxido de carbono, biodiesel etílico de soja, etanol foram respectivamente estudados por Pinto et al. (2011) e Araújo et al. (2011) através da equação cúbica de estado de Peng-Robinson com as regras de mistura de Wong-Sandler e van der Waals com dois parâmetros. Os modelos foram avaliados, a partir de dados experimentais em várias temperaturas, de 303,15 K à 343,15 K, até a pressão de 250 bar. Ambas as modelagens apresentaram bons resultados, sendo que a regra de mistura de Wong-Sandler apresentou um melhor desempenho ao descrever os sistemas. As propriedades críticas do biodiesel etílico e metílico de soja puros que foram utilizadas nos estudos foram apresentados por Fang et al. (2008) e Ndiaye et al. (2006), os quais utilizaram respectivamente os métodos de Marrero-Gani e Constantinou-Gani..

Veneral et al. (2013) estudaram os sistemas pseudobinários de biodiesel metílico de soja + metanol e biodiesel etílico de soja + etanol, determinando experimentalmente diversos pontos de bolha, em um intervalo de pressão de 0,067 à 0,667 bar em diferentes frações molares, através do método de ebuliometria. A modelagem termodinâmica foi

realizada respectivamente através do modelo UNIQUAC e da equação de Antoine. Os parâmetros dos modelos foram ajustados para representar os sistemas avaliados, os quais se mostraram bem eficientes, apresentando um desvio médio relativo entre os dados experimentais e os calculados de 0,004%.

Belting et al. (2015) investigaram o comportamento do equilíbrio de fases nas temperaturas de 348,15 K e 373,15 K para os sistemas pseudobinários óleo de soja + metanol, óleo de soja + etanol, óleo de soja + n-hexano, óleo de soja + metanol, óleo de soja + etanol, óleo de soja + n-hexano, óleo de girassol + metanol, óleo de girassol + etanol, óleo de girassol + n-hexano, óleo de colza + metanol, óleo de colza + etanol e óleo de colza + n-hexano. Os autores calcularam a pressão de saturação dos componentes a partir da equação de Antoine e utilizaram o modelo UNIQUAC para a fase líquida, apresentando um erro médio absoluto de 4,46% em relação aos dados de equilíbrio líquido-vapor.

O sistema ternário de dióxido de carbono + acetato de etila + ácido oleico foi estudado por Pinto et al. (2017). Neste trabalho, reportou-se dados experimentais de pontos de bolha e orvalho nas temperaturas de 308 K, 318 K e 328 K, nas razões molares de acetato de etila de 3:1 (0,750 acetato de etila + 0,250 ácido oleico), 9:1 (0,900 acetato de etila + 0,100 ácido oleico), 199:1 (0,995 acetato de etila + 0,005 ácido oleico). A modelagem, através da equação de Peng-Robinson, regra de mistura quadrática de van der Waals e do conjunto de propriedades críticas dos componentes puros presentes no DIPPR (ROWLEY; WILDING, 2013) apresentou resultados satisfatórios.

De acordo com os trabalhos citados, nota-se que para os sistemas a altas pressões a equação cúbica de estado de Peng-Robinson e a regra de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária foram as mais utilizadas para modelar os sistemas à altas pressões. Enquanto para os sistemas subatmosféricos o modelo UNIQUAC e a equação de Antoine foram ajustados para modelagem. As propriedades críticas não disponíveis na literatura foram determinadas através de diferentes combinações de métodos de contribuição sendo os mais utilizados os métodos de Marrero-Gani e Constantinou-Gani.

3. METODOLOGIA

3.1. Cálculos envolvendo equilíbrio de fases

3.1.1. Avaliação do diagrama global de fases

O *software* GPEC, *Global Phase Equilibrium Calculator*, desenvolvido por Cismondi e Michelsen (2007), constrói o diagrama de fases para qualquer mistura binária, permitindo a escolha de diferentes equações de estado, como Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Redlich-Kwong-Peng-Robinson - RK-PR-EOS (CISMONDI e MOLLERUP, 2005), *Perturbed-chain- statistical-associating-fluid-theory* - PC-SAFT (GROSS e SADOWSKI, 2001) e *Simplified-perturbed-hard-chain-theory* - SPHCT (KIM et al., 1986) e as regras de mistura de van der Waals com 1 ou 2 parâmetros de interação binária. O *software* conta com um acervo de propriedades críticas de substâncias puras presentes no DPIIR (Rowley e Wilding, 2013) e possibilita a construção de 16 tipos de diagramas 3D e 2D, entre o digrama de fases global, Txy, Pxy e isopletras.

Utilizou-se o *software* GPEC para avaliar a influência dos parâmetros T_c , P_c , e ω sobre o tipo de digrama segundo a classificação de VAN KONEYENBURG e SCOTT (1980).

3.1.2. Cálculo do ponto crítico e envelope de fases para sistemas multicomponentes

Devido à limitação do GPEC em construir diagramas somente de misturas binárias, com o intuito de avaliar o equilíbrio de misturas multicomponentes, utilizou-se o algoritmo implementado por Barros (2016) em linguagem de programação Maple®. Neste algoritmo, o método proposto por Cismondi e Michelsen (2007) foi utilizado a fim de construir o envelope de fases e calcular os pontos críticos. Este método consiste em realizar sucessivos cálculos de ponto de bolha ou orvalho, a partir de uma composição especificada, empregando a configuração *phi-phi*, através do método da secante. Para calcular a variável iterativa, pressão ou temperatura, utilizou-se o critério proposto por Zievorogel e Poling (1983), o qual possibilita a troca das variáveis iterativas conforme a inclinação da curva pressão *versus* temperatura.

3.1.3. Cálculo do ponto de bolha e orvalho

Nos cálculos realizados tanto pelo GPEC quando pelo algoritmo de Barros (2016), a partir da temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico de cada componente presente na mistura, calculou-se equilíbrio líquido-vapor. A configuração utilizada foi a simétrica (*phi-phi*), que consiste em utilizar uma equação de estado em ambas as fases para calcular o desvio da idealidade. As equações 3.1-3.6 apresentam o equacionamento básico dos cálculos realizados.

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (3.1)$$

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \hat{\phi}_i^l P \quad (3.2)$$

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad (3.3)$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.4)$$

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v} \quad (3.5)$$

$$\sum_{k=0}^N y_i = \sum_{k=0}^N x_i K_i \quad (3.6)$$

\hat{f}_i^v e \hat{f}_i^l são respectivamente a fugacidade na fase vapor e líquida para o componente i na mistura. Os coeficientes de fugacidade para a fase vapor e líquida são respectivamente $\hat{\phi}_i^v$ e $\hat{\phi}_i^l$. O parâmetro K_i é definido como a razão da fração molar do componente i na fase vapor, y_i , pela fração molar do componente i na fase líquida, x_i .

3.2. Seleção de sistemas

Conforme apresentado na Revisão Bibliográfica, para sistemas a pressões subatmosféricas, os parâmetros do modelo UNIQUAC e da equação de Antoine são ajustados para representar os sistemas estudados. Com o objetivo de avaliar o desempenho preditivo da equação de Peng-Robinson junto a regra clássica de mistura de van der Waals e combinação de métodos de contribuição de grupos para determinação das propriedades críticas dos

componentes puros, foram selecionados sete sistemas presentes na literatura os quais foram divididos em estudos de casos e são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1– Referência bibliográfica dos sistemas estudados.

Mistura	Referência Bibliográfica	Estudo de caso
Ácido oleico + etanol	Rade <i>et al.</i> (2017)	1
Biodiesel etílico de soja + etanol	Veneral <i>et al.</i> (2013)	2
Biodiesel metílico de soja + metanol	Veneral <i>et al.</i> (2013)	2
Estearato de etila + etanol	Coelho <i>et al.</i> (2011)	3
Palmitato de etila + etanol	Coelho <i>et al.</i> (2011)	3
Óleo de soja + metanol	Belting <i>et al.</i> (2015)	4
Óleo de soja + etanol	Belting <i>et al.</i> (2015)	4
Óleo de soja + n-hexano	Belting <i>et al.</i> (2015)	4

Fonte: O autor

3.2.1. Estudo de caso 1 – Sistema etanol + ácido oleico

Rade *et al.* (2017) realizaram experimentos com o objetivo de observar a região de transição de fases nas pressões de 50 bar, 70 bar, 90 bar e 110 bar do sistema etanol e ácido oleico. A partir dos dados reportados realizou-se um estudo de caso com propósito de avaliar o desempenho de três conjuntos de propriedades críticas do ácido oleico.

Calculou-se o diagrama de fases global, diagramas Txy e isopletras para a mistura binária de etanol e ácido oleico, utilizando a equação cúbica de Peng-Robinson e a regra de mistura de Van der Waals, através do GPEC, para avaliar as regiões de pressão e temperatura nas quais existem regiões bifásicas.

As propriedades críticas do etanol foram retiradas do DIPPR *data compilation of pure compound properties* de Rowley *et al.* (2003). Já para o ácido oleico utilizou-se três conjuntos de propriedades críticas, o primeiro conjunto consiste em utilizar o método de Constantinou-Gani para a temperatura crítica, Marrero-Gani para a pressão crítica e a regra de Lee-Kesler para o fator acêntrico como recomendado por Arvelos *et al.* (2014). O segundo foi recomendado por Sales *et al.* (2010) que verificaram um melhor desempenho ao se empregar o método de contribuição de Constantinou-Gani para determinar as temperaturas e pressões críticas, sendo o fator acêntrico calculado através da regra de Pitzer como indicado por Barros (2016). E por último, o terceiro conjunto utilizado foi retirado do DIPPR.

Conforme apresentado por Rade *et al.* (2017), considerou-se uma possível reação

de esterificação do sistema formando água e etil oleato na mistura, devido o sistema binário ácido oleico + etanol estar em condições de altas pressões e temperaturas, com o intuito de verificar possíveis desvios na correlação do equilíbrio causados pela formação de novas substâncias no sistema.

As novas frações molares do sistema foram determinadas a partir do grau de avanço da reação “ácido oleico + etanol \rightleftharpoons etil oleato + água” e o equilíbrio líquido-vapor também foi calculado através da equação de Peng-Robinson e a regra de mistura de van der Waals.

Nesta segunda parte do estudo, as propriedades críticas para a água foram retiradas do DIPPR, enquanto as temperaturas críticas, pressões críticas e fatores acêntricos do etil oleato foram respectivamente determinadas através dos métodos de Marrero-Gani, Joback-Reid e a regra de Pitzer como indicado por Barros (2016). A Tabela 3.2 apresenta as propriedades críticas utilizadas estudo de caso.

Tabela 3.2 – Propriedades críticas dos componentes puros envolvidos no estudo do equilíbrio de fases do etanol e ácido oleico.

Componente	Propriedades		
	T_c [K]	P_c [bar]	ω [-]
Ácido oleico ¹	795,2	14,14	0,85229
Ácido oleico ²	795,2	12,2	1,214
Ácido oleico ³	781,0	13,9	1,1822
Água ³	647,17	220,55	0,34486
Etanol ³	514,0	61,37	0,64356
Etil oleato ⁴	796,3	10,5	1,3282

Fonte:¹Arvelos et al. (2014)

²Sales-Cruz et al. (2010)

³DIPPR – Rowley, Wilding (2013)

⁴Barros (2016)

3.2.2. Estudo de caso 2 – Sistemas metanol + biodiesel metílico de soja e etanol + biodiesel etílico de soja

Veneral *et al.* (2013) avaliaram o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas pseudobinários metanol + biodiesel metílico de soja e etanol + biodiesel etílico de soja, entre as pressões de 0,067 bar e 0,677 bar em 12 composições molares diferentes. Investigou-se a eficiência da modelagem do sistema pela equação de PR+vdW, o equilíbrio de fases de ambos

os sistemas com e sem os parâmetros de interação binária utilizando as propriedades críticas do biodiesel propostas por Barros (2016). Como o biodiesel não é uma substância pura e sim uma mistura, as propriedades dos mesmos foram calculadas através da regra de mistura de Lorentz-Berthelot, conforme indicado por Barros (2016). A Tabela 3.3 apresenta as propriedades críticas envolvidas nesse estudo de caso.

Tabela 3.3 – Propriedades críticas dos componentes puros envolvidos no estudo do equilíbrio de fases do biodiesel de soja e álcool.

Componente	Propriedades		
	T_c [K]	P_c [bar]	ω [-]
Biodiesel metílico de soja ¹	783,2	11,8	1,076
Biodiesel etílico de soja ¹	795,5	10,9	1,296
Metanol ²	512,5	61,84	0,56583
Etanol ²	514,0	61,37	0,64356

Fonte:¹Barros (2016)

²DIPPR – Rowley, Wilding (2013)

O desempenho, da equação cúbica de estado, regra de mistura e propriedades críticas investigadas, foi avaliado a partir do desvio médio relativo (DMR), equação 3.7. Nesta equação, N_p representa o número de pontos experimentais, var representa a variável analisadas, Exp representa dados experimentais e o $Calc$ representa dados modelados.

$$DMR(var) = 100 * \frac{1}{N_p} \sum_{i=0}^{N_p} \frac{|var^{Calc} - var^{Exp}|}{|var^{Exp}|} \quad (3.7)$$

O parâmetro de interação binário (k_{ij}) foi calculado com o objetivo de reduzir os erros provenientes da equação de estado, regra de mistura e propriedades críticas selecionadas. Fez-se a varredura dos valores de k_{ij} na faixa de -0,1 a 0,1, minimizando a função objetivo (FO), equação 3.8, para avaliar qual seria o melhor valor de k_{ij} para representar todos os dados experimentais dos sistemas reportados.

$$FO = |DMR(Var)| \quad (3.8)$$

3.2.3. Estudo de caso 3 – Sistemas estearato de etila + etanol e palmitato de etila + etanol

O equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários estearato de etila + etanol e palmitato de etila + etanol foi estudado por Coelho et. al (2011), em até 14 composições molares diferentes, entre as pressões de 0,15 bar e 0,94 bar.

Construiu-se o diagrama de fases global para ambos os sistemas com o objetivo de verificar o tipo de comportamento predito pelas classificações de Van Koneyenburg e Scott (1980) e verificar se os dados experimentais se encontram na região bifásica do diagrama.

A temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico dos ésteres etílicos foram determinadas respectivamente pelos métodos de Marrero-Gani, Joback-Reid e Pitzer como indicado por Barros (2016). A Tabela 3.4 apresenta as propriedades críticas envolvidas nesse estudo de caso.

Tabela 3.4 – Propriedades críticas dos componentes puros envolvidos no estudo do equilíbrio de fases de ésteres etílicos e etanol.

Componente	Propriedades		
	T_c [K]	P_c [bar]	ω [-]
Estearato de Etila ¹	772,4	11,6	1,231
Palmitato de Etila ¹	793,3	10,2	1,356
Etanol ²	514,0	61,4	0,644

Fonte:¹Barros (2016)

²DIPPR – Rowley, Wilding (2013)

Avaliou-se o desempenho da equação cúbica de estado com regra de mistura (PR+vdW) e a combinação de métodos de contribuição proposto por Barros (2016) para prever o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas através do DMR, equação 3.7, para cada fração molar.

3.2.4. Estudo de caso 4 – Sistemas envolvendo óleo de soja

Belting *et al.* (2015) estudaram o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas pseudobinários de óleo de soja envolvendo metanol, etanol e n-hexano nas temperaturas de 348,15 K e 373,15 K. Devido à ausência das propriedades críticas do óleo de soja determinadas experimentalmente, para a modelagem desse sistema, no presente estudo de caso, combinou-se os métodos de contribuição de Marrero-Gani (MMG), Constantinou-Gani (MCG) e JobackReid (MJR) para determinar as pressões críticas e temperaturas críticas. Além disso, as regras de Pitzer (MP) e Lee-Kesler (MLK) foram utilizadas para estimar o fator acêntrico do óleo de soja, utilizando a regra de mistura de Lorentz-Berthelot, equações 3.9-3.16, as quais foram utilizadas por Barros (2016). As frações molares dos componentes do óleo de soja utilizadas foram as que foram apresentadas na Tabela 2.2.

$$T_{cm}V_{cm} = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n x_i x_j T_{cij} V_{cij} \quad (3.9)$$

$$V_{cm} = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n x_i x_j V_{cij} \quad (3.10)$$

$$\omega_m = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n x_i x_j \omega_{ij} \quad (3.11)$$

$$P_{cm} = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n x_i x_j P_{cij} \quad (3.12)$$

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \quad (3.13)$$

$$V_{cij} = 0,5(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 \quad (3.14)$$

$$\omega_{ij} = 0,5(\omega_i + \omega_j) \quad (3.15)$$

$$P_{ij} = 0,5(P_{ci} + P_{cj}) \quad (3.16)$$

A partir dos dados reportados, avaliou-se o desempenho de 12 combinações de métodos de contribuição utilizando a regra de mistura de Lorentz-Berthelot, através da equação de PR+vdW. A Tabela 3.5 apresenta as combinações examinadas.

Tabela 3.5 – Combinações de métodos de grupo de contribuição avaliadas.

T_c	P_c	ω	Combinação
MCG	MMG	MLK	C1
MCG	MMG	MP	C2
MMG	MMG	MLK	C3
MMG	MMG	MP	C4
MCG	MCG	MLK	C5
MCG	MCG	MP	C6
MMG	MCG	MLK	C7
MMG	MCG	MP	C8
MJR	MMG	MLK	C9
MJR	MMG	MP	C10
MJR	MCG	MLK	C11
MJR	MCG	MP	C12

Fonte: O Autor

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Validação de algoritmos

A princípio, calculou-se o envelope de fases do sistema pseudobinário de biodiesel metílico de soja e etanol para a razão molar de biodiesel:álcool de 2:1 e os pontos críticos através da metodologia proposta por Barros (2016) e comparou-se com os resultados obtidos pelo GPEC. A Tabela 4.1 apresenta as propriedades críticas utilizadas na validação.

Tabela 4.1 – Propriedades críticas dos componentes puros utilizadas na validação das rotinas.

Componente	Propriedades		
	T_c [K]	P_c [bar]	ω [-]
Biodiesel metílico de soja ¹	795,5	10,9	1,296
Etanol ²	514,0	61,37	0,644

Fonte:¹Barros, 2016; ²GPEC – Rowley, Wilding 2013

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam, respectivamente, o envelope de fases para a razão molar de 2:1 de biodiesel:álcool e os pontos críticos da mistura. Verifica-se, de acordo com as Figuras 4.1 e 4.2, que as curvas estão muito próximas de si apresentando um desvio médio relativo baixo, de aproximadamente 0,197%, sendo assim validadas as rotinas implementadas por Barros (2016).

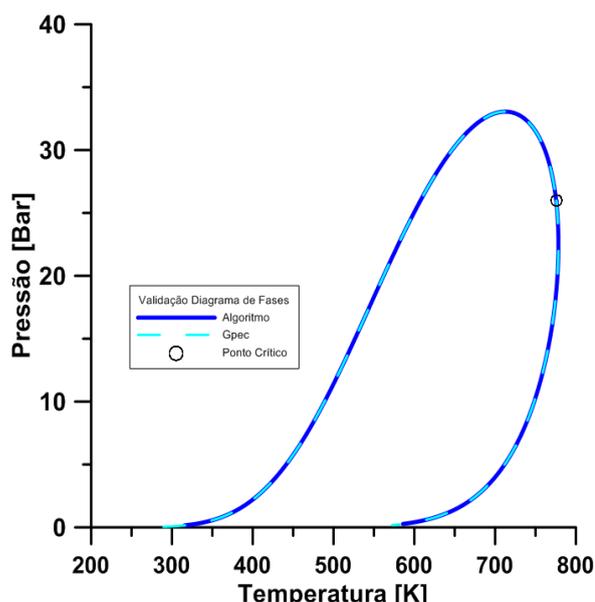


Figura 4.1 – Diagrama de fases calculado pelo GPEC e implementado por Barros (2016).

Fonte: O autor

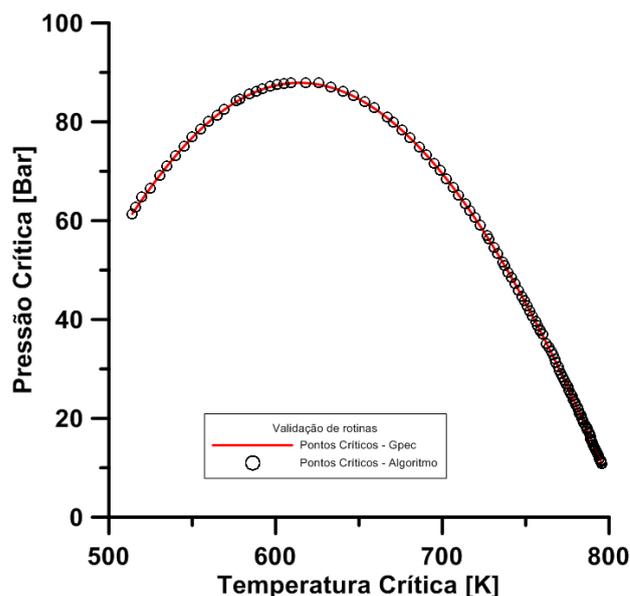


Figura 4.2 – Pontos críticos calculados pelo GPEC e o implementado por Barros (2016).
 Fonte: O autor

4.2. Estudo de caso 1 – Etanol e Ácido Oleico

A Tabela 4.2 apresenta os pontos de bolhas experimentais obtidos por Rade et al. (2017) para diferentes razões molares de etanol:ácido oleico.

Tabela 4.2 – Resultados da transição de fases obtidos para diferentes razões molares etanol:ácido oleico.

Razão molar álcool:ácido	50 bar ($\pm 0,3$ bar)	70 bar ($\pm 0,3$ bar)	90 bar ($\pm 0,3$ bar)	110 bar ($\pm 0,3$ bar)
2:1 $x_I=0,6667$	Bifásico (554,15 K ± 1 K)	Única fase ($T \leq 573,15$ K)	Única fase ($T \leq 573,15$ K)	Única fase ($T \leq 573,15$ K)
6:1 $x_I=0,8571$	-	-	Bifásico (572,15 K ± 1 K)	Única fase ($T \leq 573,15$ K)
10:1 $x_I=0,9090$	-	-	Bifásico (567,15 K ± 1 K)	Única fase ($T \leq 573,15$ K)
14:1 $x_I=0,9333$	-	-	Bifásico (564,15 K ± 1 K)	Única fase ($T \leq 573,15$ K)

Fonte: Rade et al. (2017).

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam respectivamente os diagramas de fase global e as linhas críticas obtidas, do sistema binário etanol e ácido oleico, com os três conjuntos de parâmetros. Observa-se um comportamento similar entre diagramas, diferindo-se principalmente na convergência da linha crítica. Segundo a classificação de Van

Koneyenburg e Scott os três diagramas globais de fases são classificados como tipo II.

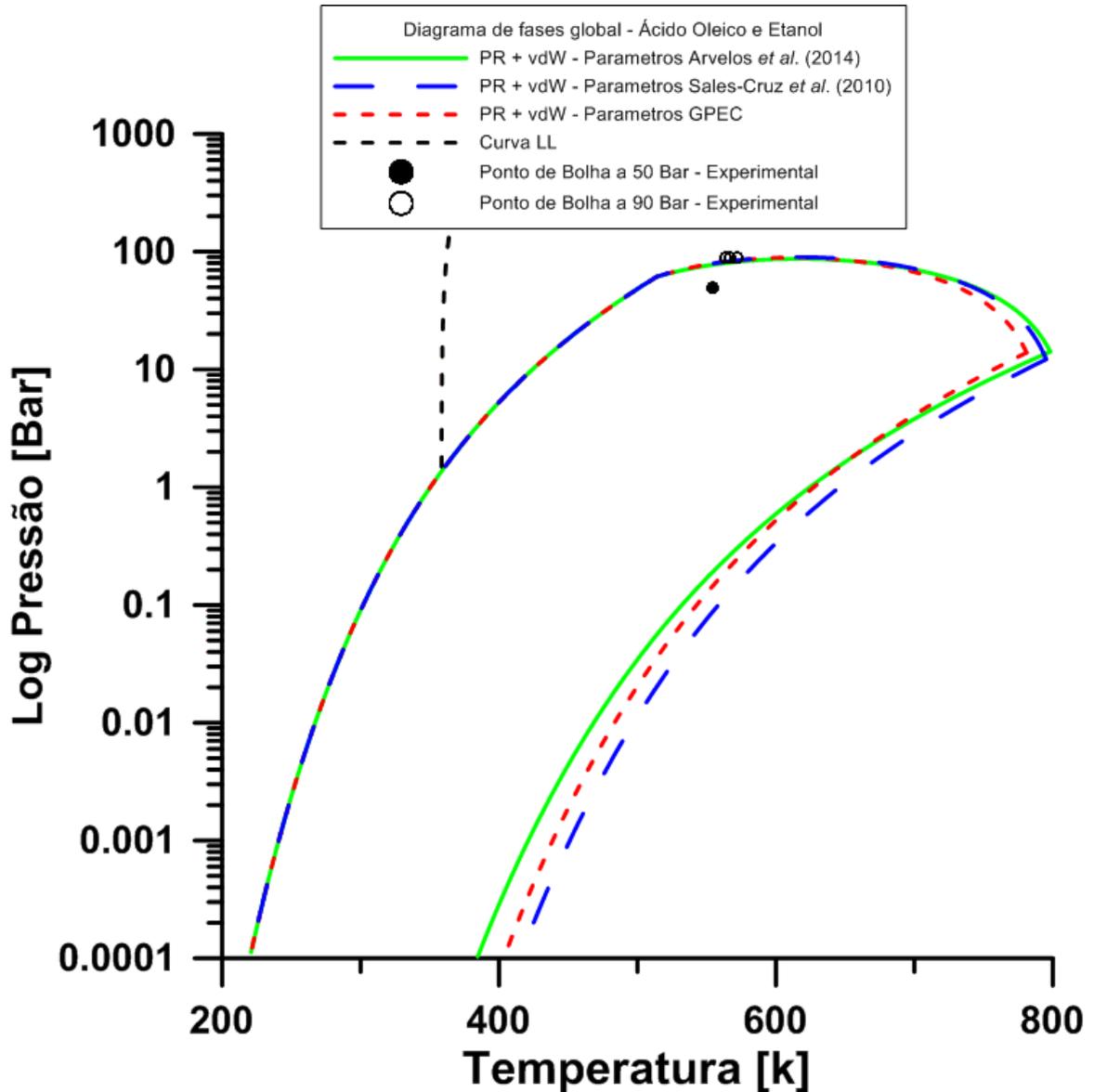


Figura 4.3 – Diagrama de fases global do sistema etanol e ácido oleico preditos pela equação de PR+vdW e pontos experimentais apresentados na Tabela 4.3.

Fonte: O autor.

Nota-se, a partir das Figuras 4.3 e 4.4, que o ponto experimental a 50 bar encontra-se na zona bifásica do diagrama, enquanto os pontos experimentais a 90 bar encontram-se a cima da linha crítica, apresentando uma única fase assim divergindo dos dados experimentais. O diagrama indica a existência de uma região bifásica para as razões molares de 6:1 ($x_1=0,8571$), 10:1 ($x_1=0,9090$) e 14:1 ($x_1=0,9333$) nas pressões de 50 e 70 bar, a qual não foi observada no experimento.

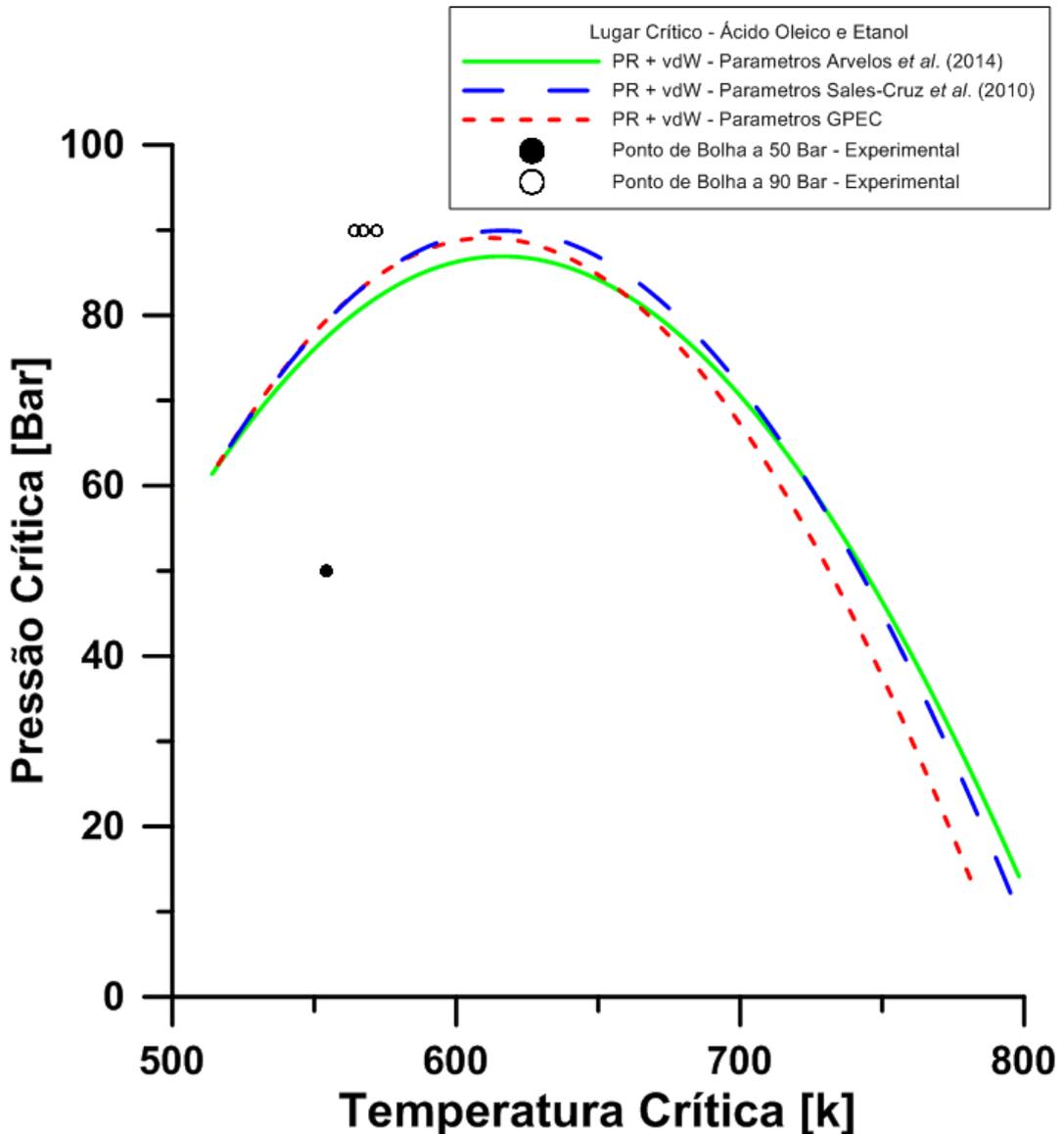


Figura 4.4 – Lugar geométrico do ponto crítico do sistema etanol e ácido oleico preditos pela equação de PR+vdW e e pontos experimentais apresentados na Tabela 4.3.

Fonte: O autor.

Para melhor análise dos dados experimentais, utilizando os parâmetros do ácido oleico da primeira combinação, são apresentados pelas figuras 4.5, 4.6 e 4.7, respectivamente, o diagrama Txy na pressão de 50 bar para os sistemas binários etanol e ácido oleico, etanol e etil-oleato, e etanol e água, o diagrama o diagrama Txy na pressão de 70 bar para o sistema binário etanol e ácido oleico e o diagrama de fases PxT para o sistema etanol e ácido oleico na razão molar de 2:1.

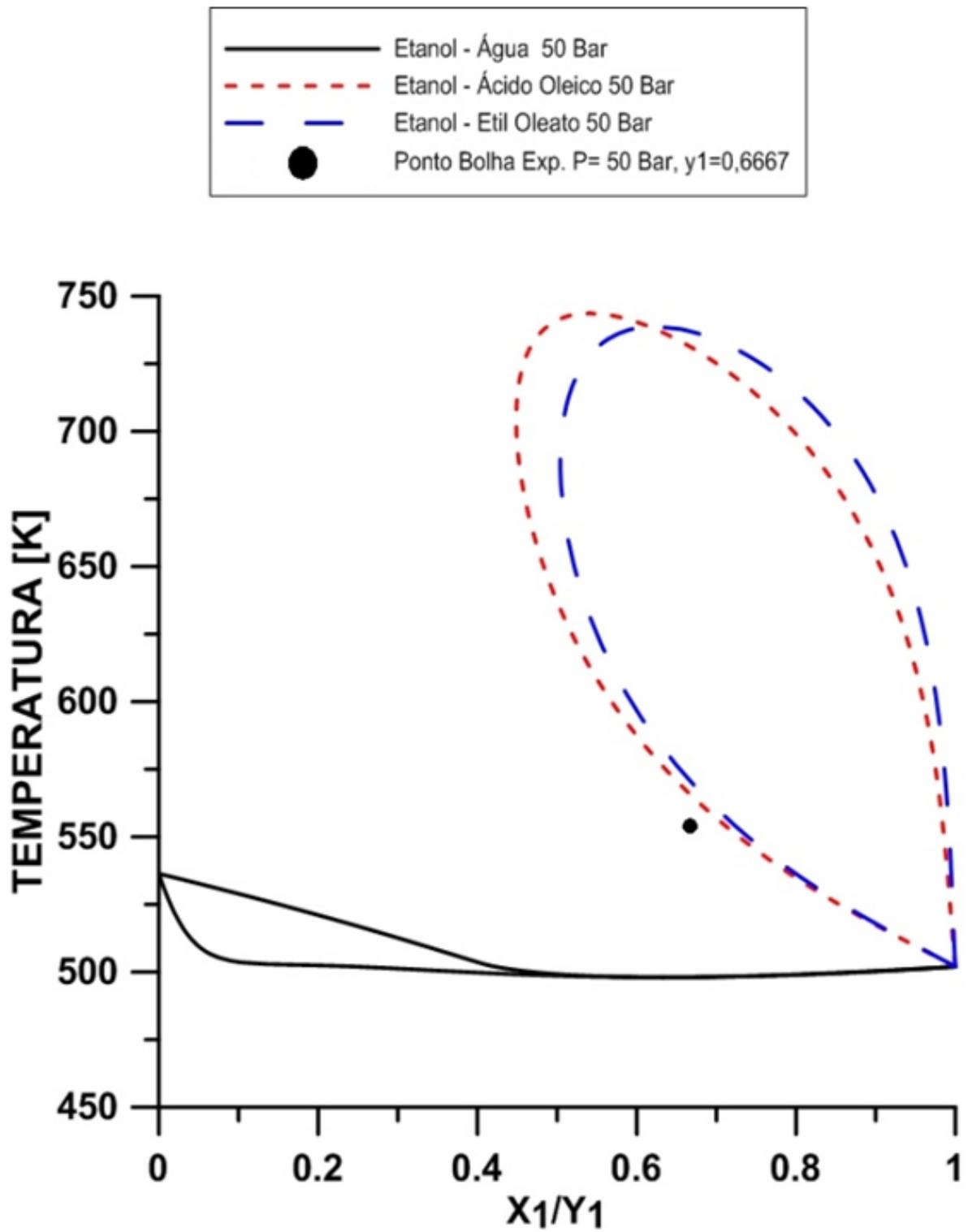


Figura 4.5 – Diagrama Txy (GPEC) para os sistemas binários etanol-ácido oleico, etanol etil-oleato, etanol água a pressão de 50 bar preditos pela equação de PR+vdW e valor experimental apresentados na Tabela 4.2 para o sistema etanol ácido oleico.
 Fonte: O autor.

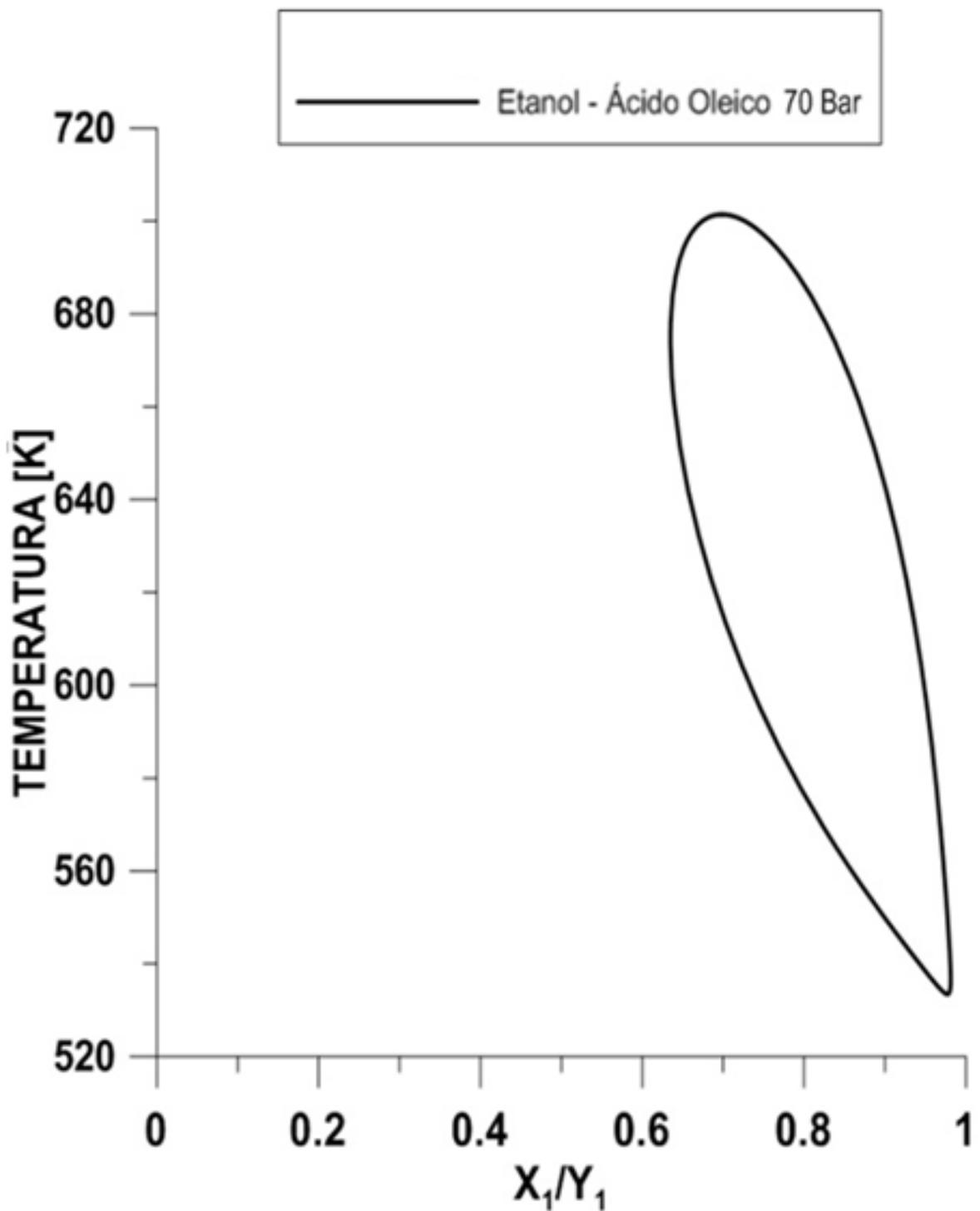


Figura 4.6 – Diagrama Txy (GPEC) para os sistemas binários etanol-ácido oleico, etanol etil-oleato, etanol água a pressão de 70 bar preditos pela equação de PR+vdW.
 Fonte: O autor.

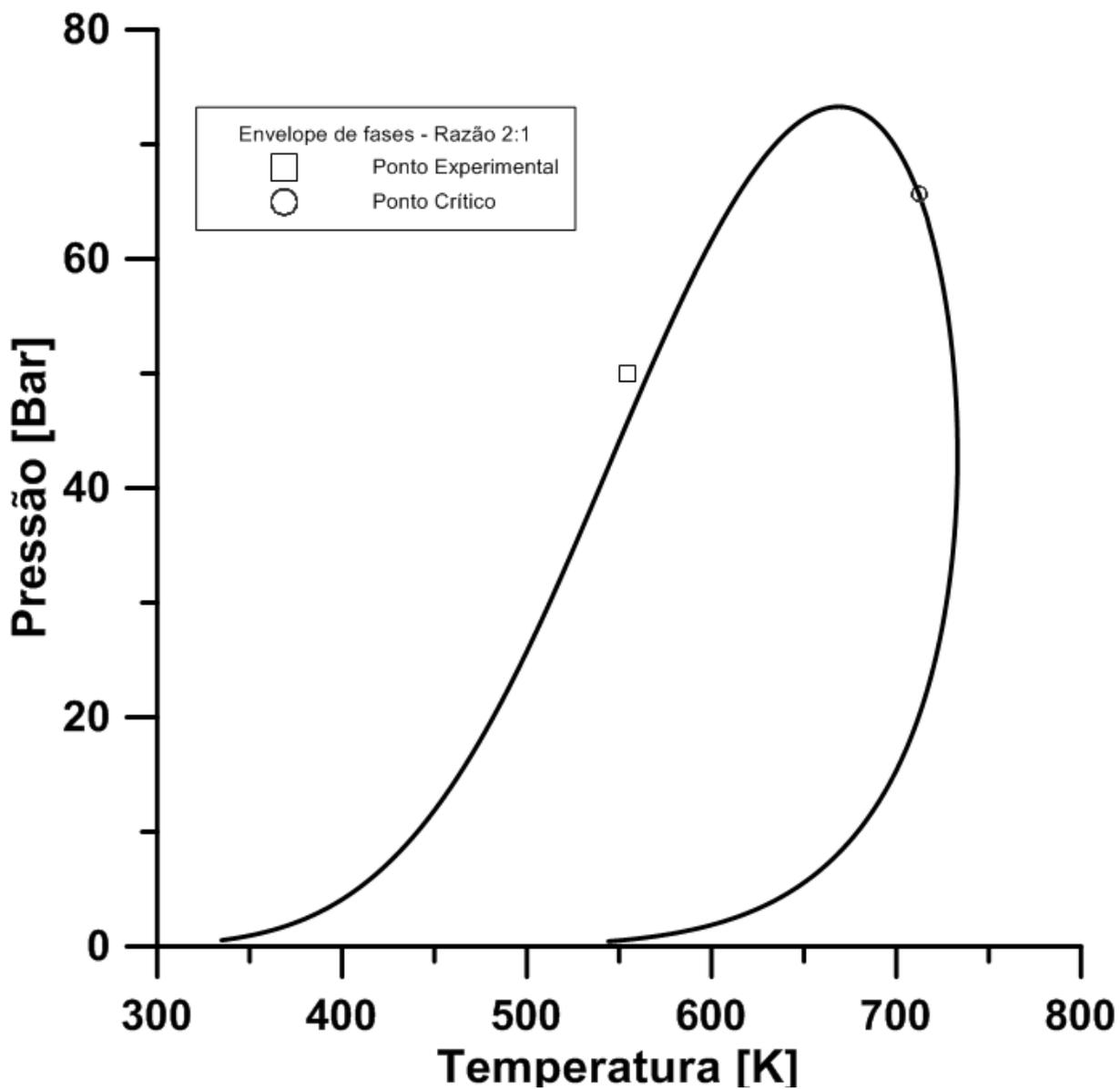


Figura 4.7 – Envelope de fases (Barros, 2016) dos sistemas binários etanol-ácido oleico, com a razão molar 2:1 preditos pela equação de PR + vdWe valor experimental apresentados na Tabela 4.2 para o sistema etanol ácido oleico.

Fonte: O autor.

Nas Figuras 4.5 e 4.7, pode-se observar que o ponto de bolha experimental ($T=554,14$ K) é inferior ao predito em ambas as modelagens, sendo as temperaturas de bolha respectivamente 565,84 K e 565,80 K, apresentando um desvio de aproximadamente 2,1%. Essa diferença é esperada, visto que parte da mistura pode reagir durante o processo de aquecimento, levando a formação de água, que apresenta um ponto de bolha (etanol + água) muito inferior em comparação do sistema etanol + ácido oleico.

A partir da Figura 4.5 também é possível perceber, através da modelagem, a existência de pontos de bolha para as razões molares 6:1, 10:1 e 14:1 os quais não foram notados experimentalmente por Rade *et al.* (2017) na pressão de 50 bar, o mesmo ocorre para a pressão de 70 bar como mostra a Figura 4.6.

Sabe-se que a esterificação ocorre a partir da reação de um ácido graxo com um álcool, e também que as condições de altas temperaturas e pressões às quais foram submetidos os experimentos são favoráveis para que a esterificação ocorra. Com o objetivo de investigar a influência da esterificação sobre o equilíbrio líquido-vapor, calcularam-se os pontos de bolhas e pontos críticos para cada razão álcool:ácido considerando o grau de avanço da possível reação química “Ácido Oleico + Etanol \Leftrightarrow Etil-Oleato + Água”. A Tabela 4.3 apresenta as frações molares em função do grau de avanço para as diferentes razões molares.

Tabela 4.3 – Fração molar o sistema reacional Etanol e Ácido Oleico em função do grau de avanço.

	Grau de avanço (e)	Fração Molar Calculada pelo Balanço [-]			
		Ácido Oleico	Etanol	Etil-Oleato	Água
	0	0,3333	0,6667	0,0000	0,0000
	0,1	0,3000	0,6334	0,0333	0,0333
	0,2	0,2666	0,6000	0,0667	0,0667
	0,3	0,2333	0,5667	0,1000	0,1000
	0,4	0,2000	0,5334	0,1333	0,1333
Razão Álcool Ácido 2:1	0,6	0,1333	0,4667	0,2000	0,2000
	0,7	0,1000	0,4334	0,2333	0,2333
	0,8	0,0666	0,4000	0,2667	0,2667
	0,85	0,0500	0,3834	0,2833	0,2833
	0,9	0,0333	0,3667	0,3000	0,3000
	1	0,0000	0,3334	0,3333	0,3333

Continua

		Conclusão			
		Fração Molar Calculada pelo Balanço [-]			
Grau de avanço (e)		Ácido Oleico	Etanol	Etil-Oleato	Água
Razão Álcool Ácido 6:1	0	0,1429	0,8571	0,0000	0,0000
	0,1	0,1286	0,8428	0,0143	0,0143
	0,2	0,1142	0,8286	0,0286	0,0286
	0,3	0,1000	0,8142	0,0429	0,0429
	0,4	0,0858	0,8000	0,0571	0,0571
	0,6	0,0572	0,7714	0,0857	0,0857
	0,7	0,0429	0,7571	0,1000	0,1000
	0,8	0,0285	0,7429	0,1143	0,1143
	0,85	0,0214	0,7358	0,1214	0,1214
	0,9	0,0142	0,7286	0,1286	0,1286
	1	0,0000	0,7142	0,1429	0,1429
Razão Álcool Ácido 10:1	0	0,0909	0,9091	0,0000	0,0000
	0,1	0,0818	0,9000	0,0091	0,0091
	0,2	0,0727	0,8909	0,0182	0,0182
	0,3	0,0636	0,8818	0,0273	0,0273
	0,4	0,0545	0,8727	0,0364	0,0364
	0,6	0,0364	0,8546	0,0545	0,0545
	0,7	0,0272	0,8456	0,0636	0,0636
	0,8	0,0182	0,8364	0,0727	0,0727
	0,85	0,0136	0,8318	0,0773	0,0773
	0,9	0,0091	0,8273	0,0818	0,0818
	1	0,0000	0,8182	0,0909	0,0909
Razão Álcool Ácido 14:1	0	0,0667	0,9333	0,0000	0,0000
	0,1	0,0600	0,9266	0,0067	0,0067
	0,2	0,0532	0,9200	0,0134	0,0134
	0,3	0,0467	0,9133	0,0200	0,0200
	0,4	0,0400	0,9066	0,0267	0,0267
	0,6	0,0267	0,8933	0,0400	0,0400
	0,7	0,0200	0,8866	0,0467	0,0467
	0,8	0,0132	0,8800	0,0534	0,0534
	0,85	0,0100	0,8766	0,0567	0,0567
	0,9	0,0067	0,8733	0,0600	0,0600
	1	0,0000	0,8666	0,0667	0,0667

Fonte: O autor

As Figuras 4.8-4.11 apresentam os pontos de bolha para cada razão molar em função do grau de avanço. De acordo com a Figura 4.8, através da primeira combinação de parâmetros, é possível notar que, abaixo de 70 bar, para a razão molar 2:1 ($x_1=0,667$) de Etanol-Ácido Oleico, o ponto de bolha diminui em função do aumento do grau de avanço,

como esperado devido à formação de um sistema quaternário e/ou ternário que tem Água e Etanol em sua constituição. Essa diferença se torna menos notável, não havendo uma mudança significativa do ponto de bolha em função do grau de avanço, para as razões de molares de 6:1, 10:1 e 14:1 devido ao excesso de etanol, como mostram as Figuras 4.9 - 4.11. Também é possível notar que para a pressão de 90 bar o modelo não apresenta uma temperatura de ponto de bolha para as 4 composições modeladas.

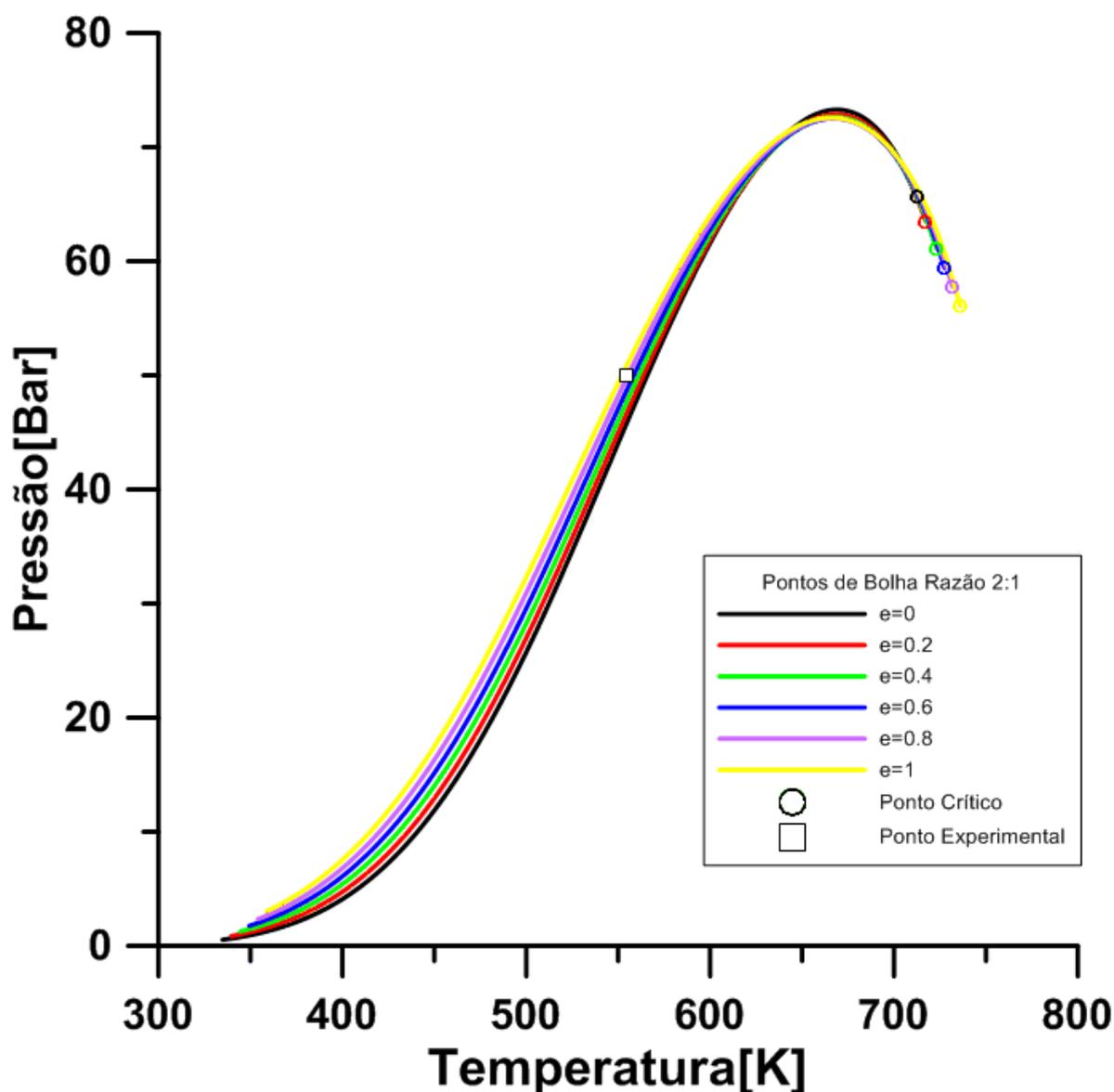


Figura 4.8 – Curva do ponto de bolha razão molar 2:1 do sistema etanol + ácido oleico + Etil-Oleato + Água ao longo do grau de avanço pela equação de PR+vdW.

Fonte: O autor

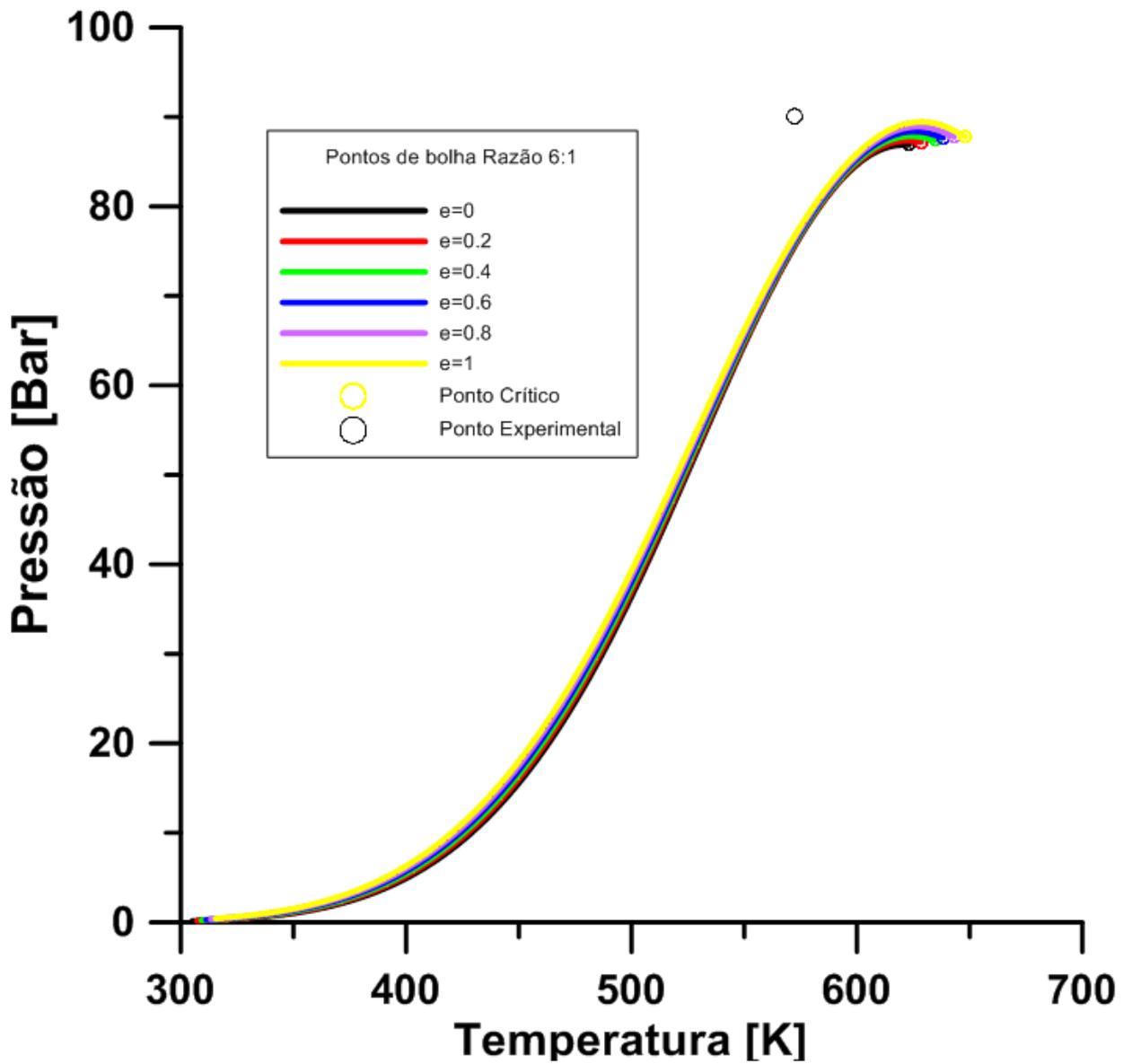


Figura 4.9 – Curva do ponto de bolha bolha razão molar 6:1 do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + Água ao longo do grau de avanço pela equação de PR+vdW.

Fonte: O autor

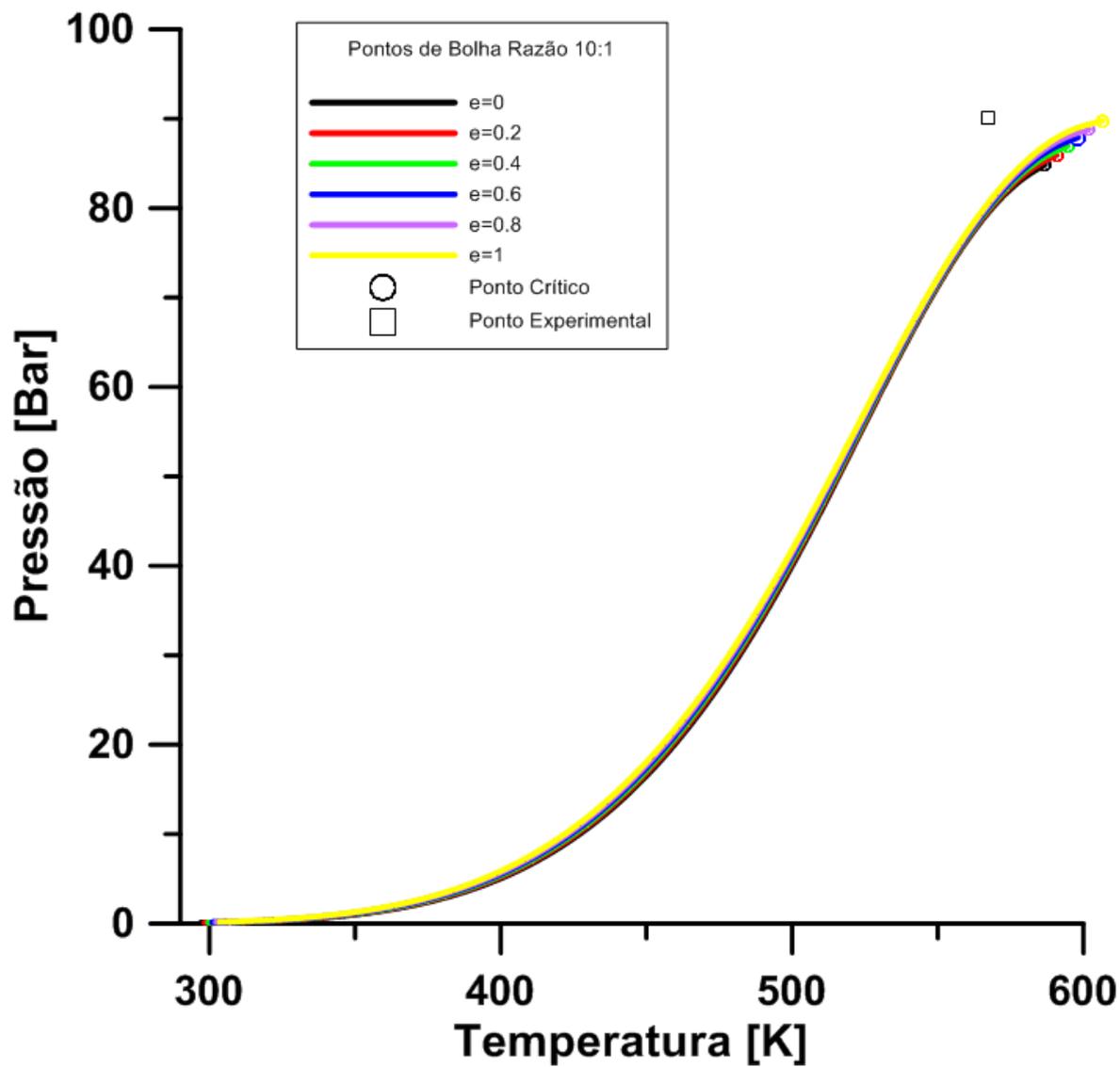


Figura 4.10 – Curva do ponto de bolha razão molar 10:1 do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + água ao longo do grau de avanço pela equação de PR+vdW.

Fonte: O autor

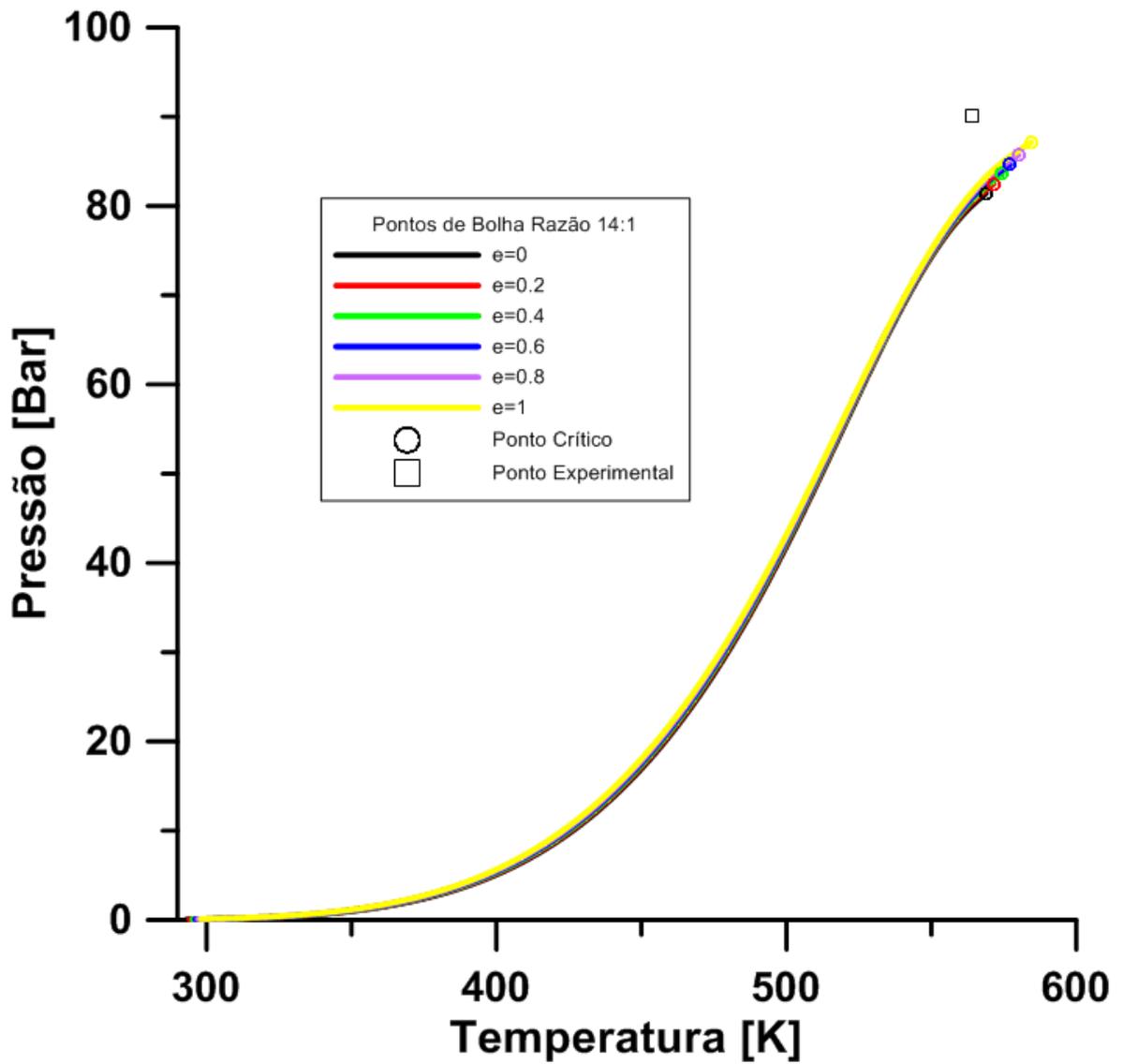


Figura 4.11 – Curva do ponto de bolha razão molar 6:1 do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + Água ao longo do grau de avanço pela equação de PR+vdW.

Fonte: O autor

Os pontos críticos em relação ao grau de avanço para as quatro composições, utilizando os parâmetros de Arvelos et al. (2014) são apresentados na Tabela 4.4 e a Figura 4.12, nota-se que para a razão 2:1 a temperatura crítica aumenta e a pressão crítica diminui à medida que o grau de avanço do sistema aumenta, enquanto para as razões 6:1, 10:1 e 14:1, a pressão crítica aumenta ao invés de diminuir. Esse tipo de comportamento é esperado uma vez que para a razão de 2:1, ao longo da reação, tem-se a formação de componentes com temperaturas críticas mais altas e pressões críticas mais baixas que do etanol, e para as demais razões os pontos críticos são mais próximos do etanol, devido a sua alta fração molar, e vão se distanciando à medida que a reação avança.

Tabela 4.4 – Pontos críticos em função do grau de avanço calculados pela primeira combinação de parâmetros.

Grau de avanço	Razão 2:1		Razão 6:1		Razão 10:1		Razão 14:1	
	T_c [K]	P_c [Bar]	T_c [K]	P_c [Bar]	T_c [K]	P_c [Bar]	T_c [K]	P_c [Bar]
0	712,25	65,65	623,30	86,91	586,77	84,88	568,87	81,46
0,2	717,27	63,52	628,52	87,22	590,82	85,95	571,50	82,52
0,4	723,11	61,13	634,57	87,40	594,52	86,94	574,37	83,60
0,6	727,48	59,41	638,30	87,68	598,17	87,91	577,19	84,65
0,8	731,66	57,79	643,08	87,77	601,85	88,81	580,02	85,71
1	736,13	56,04	648,26	87,76	606,68	89,81	584,46	87,14

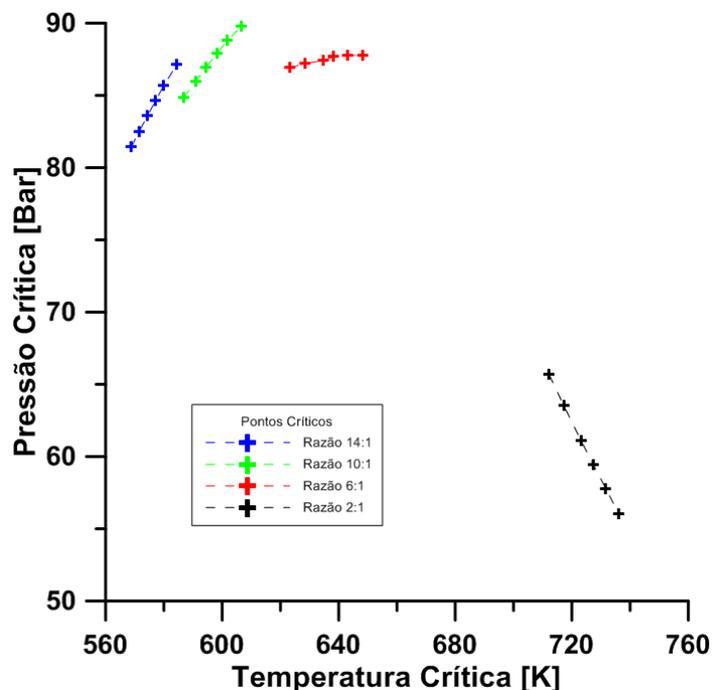


Figura 4.12 – Temperatura crítica e pressão crítica em relação ao grau de avanço e razão molar.

Fonte: O autor

De acordo com as Figura 4.13 - 4.15, para a razão 2:1, verifica-se que os três conjuntos de parâmetros apresentam pontos de bolha muito próximos entre si com um erro médio semelhante, entre o dado experimental e o modelado, em comparação ao mesmo grau de avanço. A Tabela 4.5 apresenta os pontos de bolha e o erro médio relativo entre o dado experimental e o valor predito para cada grau de avanço.

Tabela 4.5 –Ponto de bolha do sistema reacional etanol e ácido oleico em função do grau de avanço.

Ponto de Bolha - razão 2:1 - P=50 Bar						
Grau de avanço	Combinação 1		Combinação 2		DPIIR	
	T_b [K]	Desvio [%]	T_b [K]	Desvio [%]	T_b [K]	Desvio [%]
0	565,796	-2,102	566,278	-2,189	563,597	-1,705
0,2	563,676	-1,719	563,874	-1,755	562,124	-1,439
0,4	561,102	-1,255	561,231	-1,278	560,186	-1,089
0,6	558,411	-0,769	558,360	-0,760	557,825	-0,663
0,8	555,321	-0,211	555,270	-0,202	555,072	-0,166
0,85	554,504	-0,064	554,463	-0,057	554,326	-0,032
0,9	553,675	0,086	553,641	0,092	553,559	0,107
1	551,968	0,394	551,968	0,394	551,968	0,394

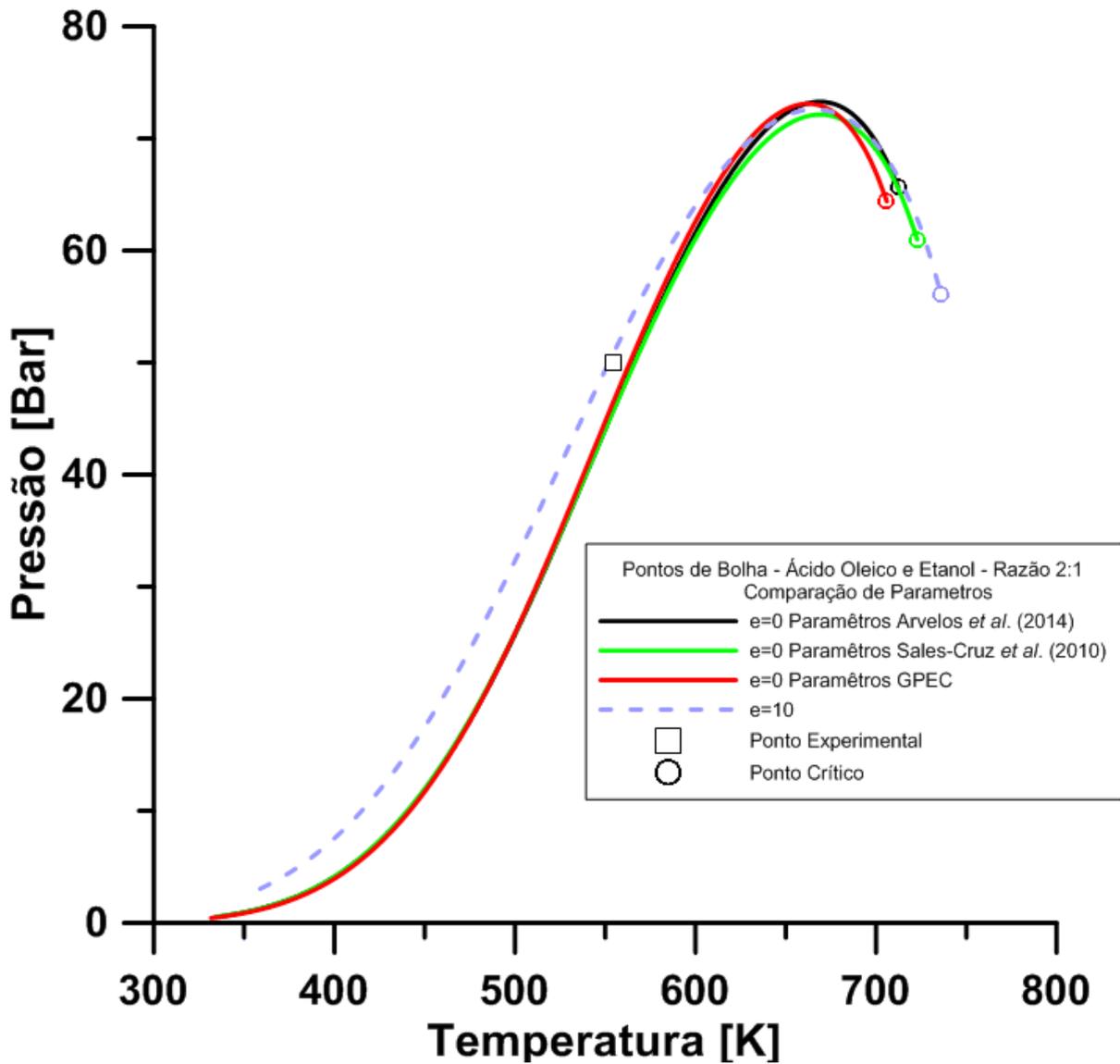


Figura 4.13 – Curva de ponto de bolha, razão molar 2:1, do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + água pela equação de PR+vdW, utilizando os 3 conjuntos de propriedades críticas para e=0 e e=10.

Fonte: O autor.

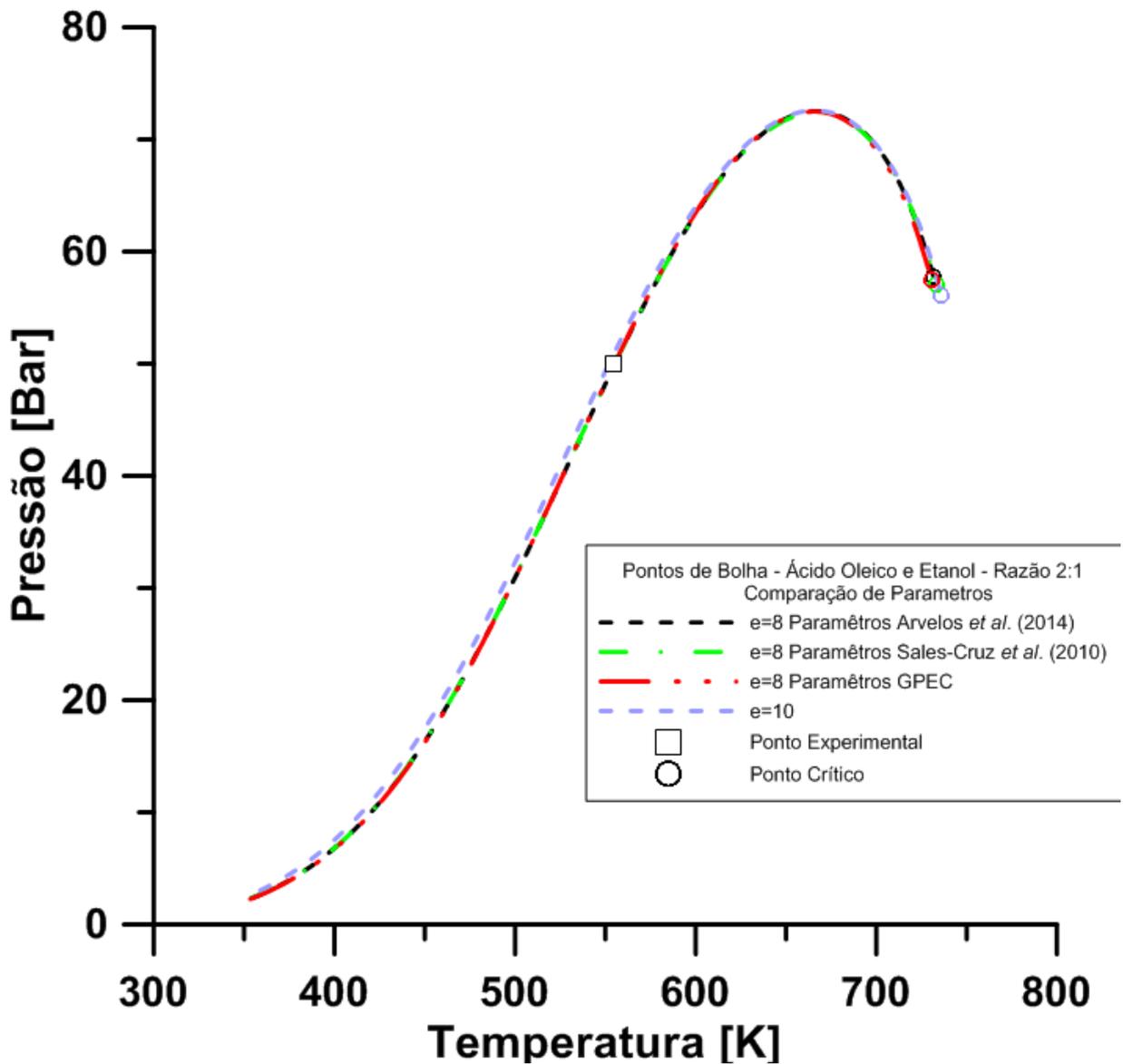


Figura 4.14 – Curva de ponto de bolha, razão molar 2:1, do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + água pela equação de PR+vdW, utilizando os 3 conjuntos de propriedades críticas para $e=0$ e $e=8$.

Fonte: O autor.

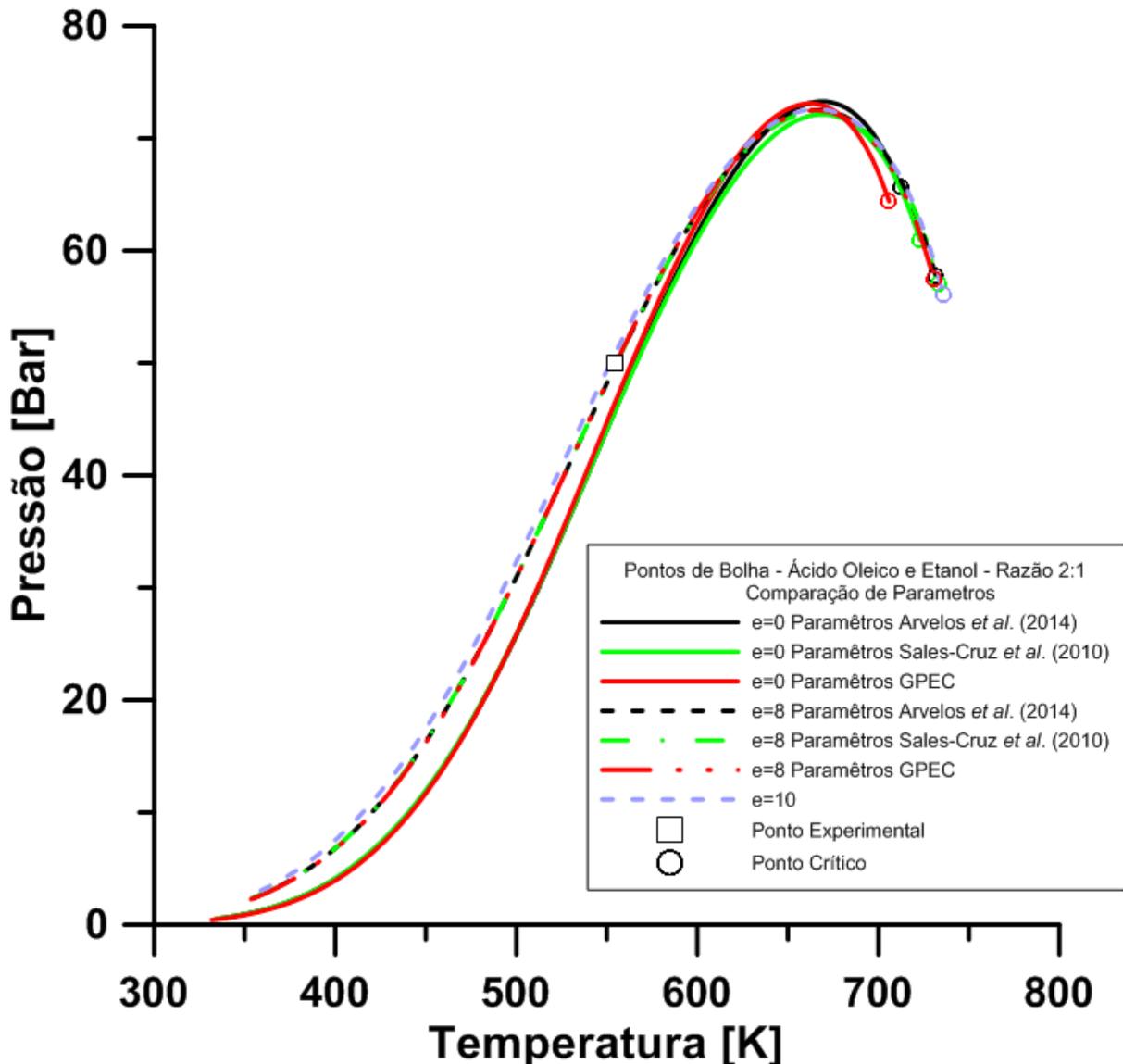


Figura 4.15 – Curva de ponto de bolha, razão molar 2:1, do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + Água pela equação de PR+vdW, utilizando os 3 conjuntos de propriedades críticas para $e=0$, $e=8$, $e=10$.

Fonte: O autor.

Nota-se, a partir da Figura 4.16, que para o mesmo grau de avanço, os três conjuntos de propriedades apresentam pontos críticos modelados distintos. A Tabela 4.6 apresenta os pontos críticos, para os três conjuntos de parâmetros avaliados em função do grau de avanço.

Tabela 4.6 – Pontos críticos em função do grau de avanço calculados pelas três combinações de parâmetros.

Razão 2:1 - Pontos críticos em função do grau de avanço						
Grau de avanço	Combinação 1		Combinação 2		GPEC DPIIR	
	T _c [K]	P _c [Bar]	T _c [K]	P _c [Bar]	T _c [K]	P _c [Bar]
0	712,3	65,7	722,9	61,0	705,9	64,4
0,2	717,3	63,5	725,0	60,2	713,1	62,1
0,4	723,1	61,1	727,6	59,2	718,2	60,9
0,6	727,5	59,4	729,8	58,5	724,9	59,0
0,8	731,7	57,8	733,2	57,1	730,7	57,4
0,85	732,2	57,7	734,0	56,8	731,9	57,2
0,9	733,6	57,1	734,1	56,8	732,9	57,0
1	736,1	56,0	736,1	56,0	736,1	56,0

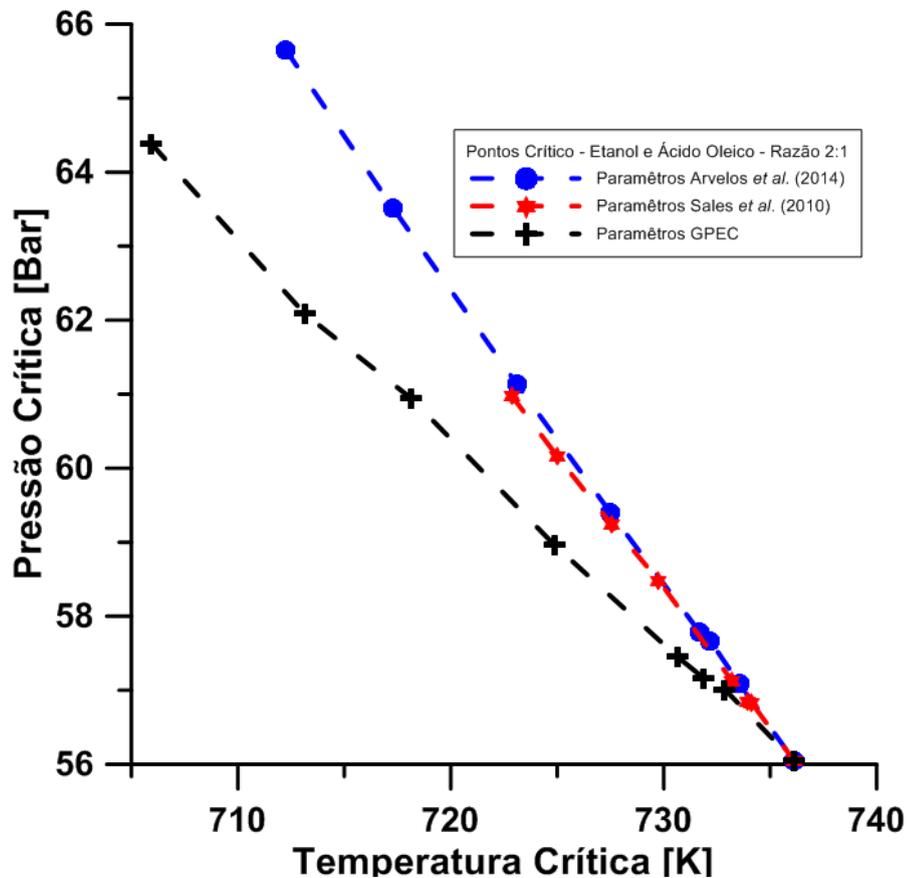


Figura 4.16 – Pontos críticos, razão molar 2:1, do sistema etanol + ácido oleico + etil-oleato + água pela equação de PR+vdW, ao longo do grau de avanço, para os 3 parâmetros.

Fonte: O Autor

4.2. Estudo de caso 2 – Sistemas metanol + biodiesel metílico de soja e etanol + biodiesel etílico de soja

As Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os dados experimentais de pontos de bolha para os sistemas pseudobinários de metanol + biodiesel metílico de soja e etanol + biodiesel etílico de soja estudados por Veneral *et al.* (2013).

Tabela 4.7 – Dados experimentais do ponto de bolha para o sistema metanol e biodiesel metílico de soja.

Metanol (1) e biodiesel metílico de soja (2)							
$x_1=0,1867$		$x_1=0,3245$		$x_1=0,4253$		$x_1=0,5035$	
P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]
0,067	300,65	0,067	290,45	0,067	286,45	0,067	285,15
0,133	316,55	0,133	304,65	0,133	299,55	0,133	297,15
0,200	326,85	0,200	315,24	0,200	308,65	0,200	305,35
0,267	335,25	0,267	322,05	0,267	315,45	0,267	311,45
0,333	343,15	0,333	328,15	0,333	319,95	0,333	316,55
0,400	349,25	0,400	333,45	0,400	324,75	0,400	321,05
0,467	353,75	0,467	338,25	0,467	328,15	0,467	324,85
0,533	357,85	0,533	341,65	0,533	331,65	0,533	328,35
0,600	361,65	0,600	345,35	0,600	334,95	0,600	331,45
0,677	365,36	0,677	348,45	0,677	337,95	0,677	334,35
$x_1=0,6953$		$x_1=0,7694$		$x_1=0,8589$		$x_1=0,9013$	
P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]
0,067	283,35	0,067	283,15	0,067	283,05	0,067	282,95
0,133	295,25	0,133	294,65	0,133	294,45	0,133	294,35
0,200	303,25	0,200	302,55	0,200	302,35	0,200	302,25
0,267	309,25	0,267	308,35	0,267	308,15	0,267	308,05
0,333	314,05	0,333	313,15	0,333	312,95	0,333	312,75
0,400	317,85	0,400	316,95	0,400	316,75	0,400	316,55
0,467	321,45	0,467	320,35	0,467	320,05	0,467	319,85
0,533	324,55	0,533	323,45	0,533	323,15	0,533	322,85
0,600	327,45	0,600	326,35	0,600	326,05	0,600	325,75
0,677	330,05	0,677	328,85	0,677	328,55	0,677	328,25

Continua

Metanol (1) e biodiesel metílico de soja (2)							
$x_I=0,9319$		$x_I=0,9552$		$x_I=0,9733$		$x_I=0,9880$	
P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]
0,067	282,85	0,067	282,75	0,067	282,65	0,067	282,65
0,133	294,15	0,133	294,05	0,133	293,95	0,133	293,85
0,200	302,05	0,200	301,85	0,200	301,75	0,200	301,65
0,267	307,85	0,267	307,75	0,267	307,65	0,267	307,55
0,333	312,55	0,333	312,35	0,333	312,15	0,333	312,05
0,400	316,35	0,400	316,15	0,400	315,95	0,400	315,85
0,467	319,65	0,467	319,45	0,467	319,25	0,467	319,15
0,533	322,65	0,533	322,45	0,533	322,25	0,533	322,15
0,600	325,45	0,600	325,15	0,600	324,95	0,600	324,75
0,677	327,95	0,677	327,75	0,677	327,55	0,677	327,35

Fonte: Veneral *et al.* (2013)

Tabela 4.8 – Dados experimentais do ponto de bolha do sistema para o etanol e biodiesel etílico de soja.

Etanol (1) + biodiesel etílico de soja (2)							
$x_I=0,1457$		$x_I=0,2594$		$x_I=0,3504$		$x_I=0,4251$	
P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]
0,067	321,85	0,067	310,85	0,067	305,65	0,067	302,35
0,133	338,25	0,133	325,75	0,133	319,55	0,133	315,85
0,200	348,95	0,200	334,85	0,200	329,35	0,200	324,85
0,267	357,25	0,267	342,55	0,267	335,25	0,267	330,55
0,333	364,25	0,333	349,35	0,333	341,15	0,333	335,75
0,400	369,55	0,400	355,35	0,400	346,05	0,400	340,25
0,467	374,65	0,467	360,65	0,467	350,45	0,467	344,35
0,533	378,95	0,533	363,65	0,533	354,65	0,533	347,95
0,600	382,75	0,600	366,95	0,600	358,25	0,600	351,25
0,677	386,25	0,677	369,95	0,677	362,05	0,677	354,45
$x_I=0,6246$		$x_I=0,7104$		$x_I=0,8161$		$x_I=0,8694$	
P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]
0,067	297,75	0,067	297,15	0,067	296,85	0,067	296,65
0,133	310,65	0,133	309,75	0,133	309,35	0,133	308,95
0,200	318,75	0,200	317,65	0,200	317,05	0,200	316,55
0,267	324,75	0,267	323,65	0,267	323,05	0,267	322,55
0,333	329,75	0,333	328,35	0,333	327,75	0,333	327,15
0,400	333,85	0,400	332,35	0,400	331,65	0,400	331,05
0,467	337,35	0,467	335,75	0,467	335,05	0,467	334,45
0,533	340,65	0,533	338,95	0,533	338,25	0,533	337,55
0,600	343,65	0,600	341,85	0,600	341,15	0,600	340,45
0,677	346,35	0,677	344,35	0,677	343,65	0,677	343,05

Continua

Etanol (1) + biodiesel etílico de soja (2)							
$x_1=0,9089$		$x_1=0,9395$		$x_1=0,9638$		$x_1=0,9836$	
P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]	P[Bar]	T[K]
0,067	296,35	0,067	296,05	0,067	295,75	0,067	295,45
0,133	308,65	0,133	308,35	0,133	308,05	0,133	307,75
0,200	316,25	0,200	315,95	0,200	315,65	0,200	315,35
0,267	322,25	0,267	321,95	0,267	321,65	0,267	321,35
0,333	326,85	0,333	326,55	0,333	326,25	0,333	325,95
0,400	330,75	0,400	330,45	0,400	330,15	0,400	329,85
0,467	334,15	0,467	333,85	0,467	333,45	0,467	333,15
0,533	337,25	0,533	336,95	0,533	336,55	0,533	336,25
0,600	340,05	0,600	339,65	0,600	339,35	0,600	338,95
0,677	342,65	0,677	342,25	0,677	341,85	0,677	341,45

Fonte: Veneral *et al.* (2013)

As Figuras 4.17 - 4.18 e AI.1-AI.5 nos Anexos, apresentam os pontos de bolha experimentais e calculados através da equação de PR+vdW com e sem ajuste de parâmetro de interação binária. Ambas as modelagens conseguem representar bem os sistemas avaliados, apresentando um desvio relativo médio, considerando o $k_{ij}=0$, de aproximadamente 4,9% para as composições com menor fração molar de metanol, que vai diminuindo à medida que se aumenta a concentração do álcool na mistura. Após o ajuste do parâmetro de interação binária, com a minimização da função objetivo, obteve-se um $k_{ij}=-0,077$, assim tornando o desvio médio relativo menor que 1,5% para todas as frações molares e melhorando o desempenho da predição. As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam respectivamente o DMR para cada composição do sistema metanol e biodiesel metílico de soja com e sem o ajuste de k_{ij} .

4.9– Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema metanol e biodiesel sem o parâmetro de interação binária.

Metanol (1) e biodiesel metílico de soja (2) - $k_{ij}=0$							
$x_1=0,1897$				$x_1=0,3245$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,067	300,65	285,15	5,16	0,067	290,45	275,25	5,23
0,133	316,55	301,17	4,86	0,133	304,65	289,65	4,92
0,200	326,85	311,82	4,60	0,200	315,24	299,14	5,11
0,267	335,25	319,96	4,56	0,267	322,05	306,34	4,88
0,333	343,15	326,55	4,84	0,333	328,15	312,15	4,88
0,400	349,25	332,30	4,85	0,400	333,45	317,18	4,88
0,467	353,75	337,36	4,63	0,467	338,25	321,59	4,93
0,533	357,85	341,83	4,48	0,533	341,65	325,48	4,73
0,600	361,65	345,98	4,33	0,600	345,35	329,07	4,72
0,677	365,36	349,80	4,26	0,677	348,45	332,36	4,62
		DMR	4,66			DMR	4,89
$x_1=0,4253$				$x_1=0,5035$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,067	286,45	271,29	5,29	0,067	285,15	269,42	5,52
0,133	299,55	284,97	4,87	0,133	297,15	282,66	4,88
0,200	308,65	293,94	4,77	0,200	305,35	291,32	4,59
0,267	315,45	300,73	4,67	0,267	311,45	297,87	4,36
0,333	319,95	306,18	4,30	0,333	316,55	303,12	4,24
0,400	324,75	310,90	4,26	0,400	321,05	307,66	4,17
0,467	328,15	315,04	4,00	0,467	324,85	311,62	4,07
0,533	331,65	318,67	3,91	0,533	328,35	315,11	4,03
0,600	334,95	322,02	3,86	0,600	331,45	318,32	3,96
0,677	337,95	325,09	3,81	0,677	334,35	321,25	3,92
		DMR	4,37			DMR	4,37

Continua

Continuação

Metanol (1) e biodiesel metílico de soja (2) - $k_{ij}=0$									
$x_1=0,6953$				$x_1=0,7694$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	283,35	268,53	5,23	0,067	283,15	270,69	4,40		
0,133	295,25	280,96	4,84	0,133	294,65	282,78	4,03		
0,200	303,25	289,06	4,68	0,200	302,55	290,63	3,94		
0,267	309,25	295,14	4,56	0,267	308,35	296,52	3,84		
0,333	314,05	300,01	4,47	0,333	313,15	301,22	3,81		
0,400	317,85	304,21	4,29	0,400	316,95	305,27	3,69		
0,467	321,45	307,87	4,23	0,467	320,35	308,79	3,61		
0,533	324,55	311,08	4,15	0,533	323,45	311,88	3,58		
0,600	327,45	314,02	4,10	0,600	326,35	314,71	3,57		
0,677	330,05	316,72	4,04	0,677	328,85	317,29	3,51		
			DMR	4,46				DMR	3,80
$x_1=0,8589$				$x_1=0,9013$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	283,05	273,49	3,38	0,067	282,95	278,66	1,52		
0,133	294,45	285,39	3,08	0,133	294,35	290,36	1,36		
0,200	302,35	293,09	3,06	0,200	302,25	297,91	1,43		
0,267	308,15	298,87	3,01	0,267	308,05	303,57	1,46		
0,333	312,95	303,47	3,03	0,333	312,75	308,07	1,50		
0,400	316,75	307,43	2,94	0,400	316,55	311,93	1,46		
0,467	320,05	310,87	2,87	0,467	319,85	315,29	1,43		
0,533	323,15	313,89	2,87	0,533	322,85	318,22	1,43		
0,600	326,05	316,65	2,88	0,600	325,75	320,91	1,48		
0,677	328,55	319,17	2,85	0,677	328,25	323,37	1,49		
			DMR	3,00				DMR	1,46

Continua

Metanol (1) e biodiesel metílico de soja (2) - $k_{ij}=0$							
$x_1=0,9319$				$x_1=0,9552$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,067	282,85	278,85	1,41	0,067	282,75	281,00	0,62
0,133	294,15	290,55	1,22	0,133	294,05	292,65	0,48
0,200	302,05	298,10	1,31	0,200	301,85	300,16	0,56
0,267	307,85	303,74	1,33	0,267	307,75	305,77	0,64
0,333	312,55	308,24	1,38	0,333	312,35	310,24	0,68
0,400	316,35	312,10	1,34	0,400	316,15	314,07	0,66
0,467	319,65	315,46	1,31	0,467	319,45	317,40	0,64
0,533	322,65	318,39	1,32	0,533	322,45	320,31	0,66
0,600	325,45	321,08	1,34	0,600	325,15	322,98	0,67
0,677	327,95	323,53	1,35	0,677	327,75	325,41	0,71
		DMR	1,33			DMR	0,63
$x_1=0,9733$				$x_1=0,9880$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,067	282,65	282,61	0,01	0,067	282,65	283,60	0,33
0,133	293,95	294,22	0,09	0,133	293,85	295,18	0,45
0,200	301,75	301,70	0,02	0,200	301,65	302,65	0,33
0,267	307,65	307,29	0,12	0,267	307,55	308,22	0,22
0,333	312,15	311,74	0,13	0,333	312,05	312,66	0,19
0,400	315,95	315,56	0,12	0,400	315,85	316,46	0,19
0,467	319,25	318,87	0,12	0,467	319,15	319,76	0,19
0,533	322,25	321,77	0,15	0,533	322,15	322,65	0,16
0,600	324,95	324,42	0,16	0,600	324,75	325,29	0,17
0,677	327,55	326,84	0,22	0,677	327,35	327,70	0,11
		DMR	0,09			DMR	0,22

Fonte: O Autor

Tabela 4.10 – Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema metanol e biodiesel com o parâmetro de interação binária.

Metanol (1) e biodiesel metílico de soja (2) - $k_{ij}=-0,077$									
$x_j=0,1897$				$x_j=0,3245$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	300,65	301,50	0,28	0,067	290,45	290,12	0,11		
0,133	316,55	318,19	0,52	0,133	304,65	305,08	0,14		
0,200	326,85	329,28	0,74	0,200	315,24	314,93	0,10		
0,267	335,25	337,75	0,75	0,267	322,05	322,40	0,11		
0,333	343,15	344,62	0,43	0,333	328,15	328,43	0,08		
0,400	349,25	350,61	0,39	0,400	333,45	333,65	0,06		
0,467	353,75	355,87	0,60	0,467	338,25	338,23	0,01		
0,533	357,85	360,54	0,75	0,533	341,65	342,26	0,18		
0,600	361,65	364,86	0,89	0,600	345,35	345,99	0,18		
0,677	365,36	368,84	0,95	0,677	348,45	349,41	0,27		
			DMR	0,63				DMR	0,13
$x_j=0,4253$				$x_j=0,5035$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	286,45	285,04	0,49	0,067	285,15	282,19	1,04		
0,133	299,55	299,20	0,12	0,133	297,15	295,86	0,43		
0,200	308,65	308,48	0,05	0,200	305,35	304,80	0,18		
0,267	315,45	315,50	0,02	0,267	311,45	311,55	0,03		
0,333	319,95	321,15	0,38	0,333	316,55	316,97	0,13		
0,400	324,75	326,03	0,40	0,400	321,05	321,65	0,19		
0,467	328,15	330,31	0,66	0,467	324,85	325,74	0,27		
0,533	331,65	334,07	0,73	0,533	328,35	329,34	0,30		
0,600	334,95	337,53	0,77	0,600	331,45	332,64	0,36		
0,677	337,95	340,7	0,81	0,677	334,35	335,67	0,40		
			DMR	0,44				DMR	0,33

Continua

Continua

Metanol (1) e biodiesel metílico de soja (2) - $k_{ij}=-0,077$							
$x_j=0,6953$				$x_j=0,7694$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,067	283,35	278,17	1,83	0,067	283,15	277,91	1,85
0,133	295,25	290,90	1,47	0,133	294,65	290,20	1,51
0,200	303,25	299,17	1,35	0,200	302,55	298,17	1,45
0,267	309,25	305,39	1,25	0,267	308,35	304,15	1,36
0,333	314,05	310,37	1,17	0,333	313,15	308,92	1,35
0,400	317,85	314,65	1,01	0,400	316,95	313,03	1,24
0,467	321,45	318,39	0,95	0,467	320,35	316,61	1,17
0,533	324,55	321,67	0,89	0,533	323,45	319,74	1,15
0,600	327,45	324,68	0,85	0,600	326,35	322,61	1,15
0,677	330,05	327,43	0,79	0,677	328,85	325,24	1,10
		DMR	1,16			DMR	1,33
$x_j=0,8589$				$x_j=0,9013$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,067	283,05	278,75	1,52	0,067	282,95	281,12	0,65
0,133	294,45	290,78	1,25	0,133	294,35	292,88	0,50
0,200	302,35	298,57	1,25	0,200	302,25	300,47	0,59
0,267	308,15	304,4	1,22	0,267	308,05	306,15	0,62
0,333	312,95	309,06	1,24	0,333	312,75	310,67	0,67
0,400	316,75	313,06	1,17	0,400	316,55	314,55	0,63
0,467	320,05	316,53	1,10	0,467	319,85	317,92	0,60
0,533	323,15	319,58	1,10	0,533	322,85	320,87	0,61
0,600	326,05	322,37	1,13	0,600	325,75	323,57	0,67
0,677	328,55	324,92	1,11	0,677	328,25	326,04	0,67
		DMR	1,21			DMR	0,62

Continuação

Metanol (1) e biodiesel metílico de soja (2) - $k_{ij}=-0,077$							
$x_j=0,9319$				$x_j=0,9552$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,067	282,85	281,22	0,58	0,067	282,75	282,35	0,14
0,133	294,15	292,97	0,40	0,133	294,05	294,03	0,01
0,200	302,05	300,55	0,50	0,200	301,85	301,56	0,10
0,267	307,85	306,23	0,53	0,267	307,75	307,18	0,18
0,333	312,55	310,75	0,58	0,333	312,35	311,66	0,22
0,400	316,35	314,62	0,55	0,400	316,15	315,51	0,20
0,467	319,65	317,99	0,52	0,467	319,45	318,85	0,19
0,533	322,65	320,94	0,53	0,533	322,45	321,77	0,21
0,600	325,45	323,64	0,56	0,600	325,15	324,44	0,22
0,677	327,95	326,10	0,56	0,677	327,75	326,87	0,27
		DMR	0,53			DMR	0,17
$x_j=0,9733$				$x_j=0,9880$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,067	282,65	283,23	0,21	0,067	282,65	283,76	0,39
0,133	293,95	294,85	0,31	0,133	293,85	295,35	0,51
0,200	301,75	302,34	0,20	0,200	301,65	302,81	0,39
0,267	307,65	307,94	0,09	0,267	307,55	308,39	0,27
0,333	312,15	312,39	0,08	0,333	312,05	312,83	0,25
0,400	315,95	316,21	0,08	0,400	315,85	316,63	0,25
0,467	319,25	319,53	0,09	0,467	319,15	319,94	0,25
0,533	322,25	322,43	0,06	0,533	322,15	322,82	0,21
0,600	324,95	325,09	0,04	0,600	324,75	325,47	0,22
0,677	327,55	327,51	0,01	0,677	327,35	327,87	0,16
		DMR	0,12			DMR	0,27

Fonte: O Autor

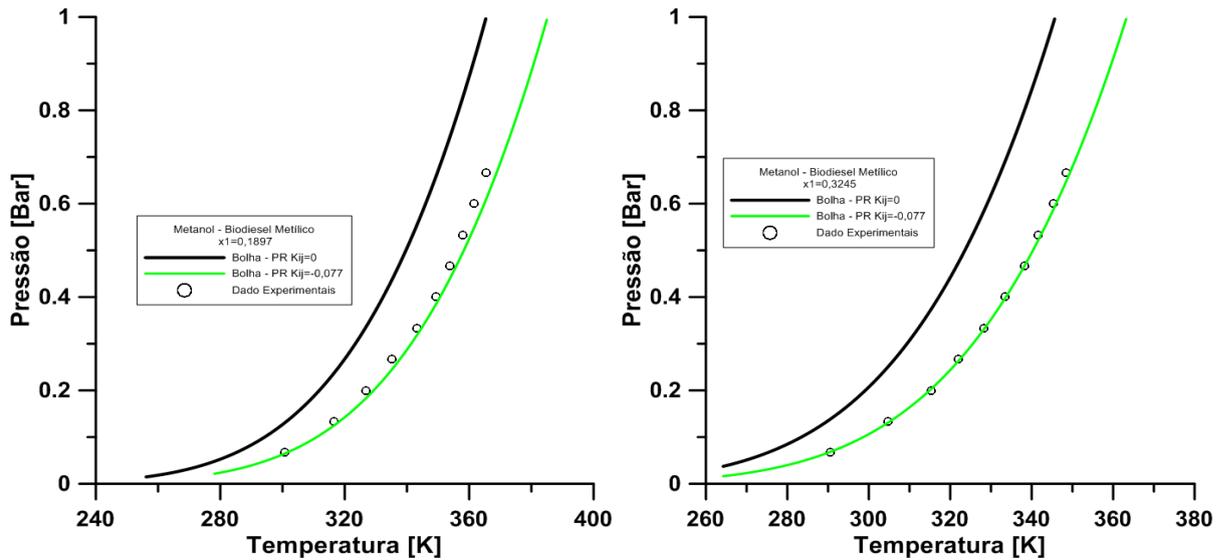


Figura 4.17 – Curva de ponto de bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1 = 0,1897$ e $x_1 = 0,3245$.

Fonte: O Autor

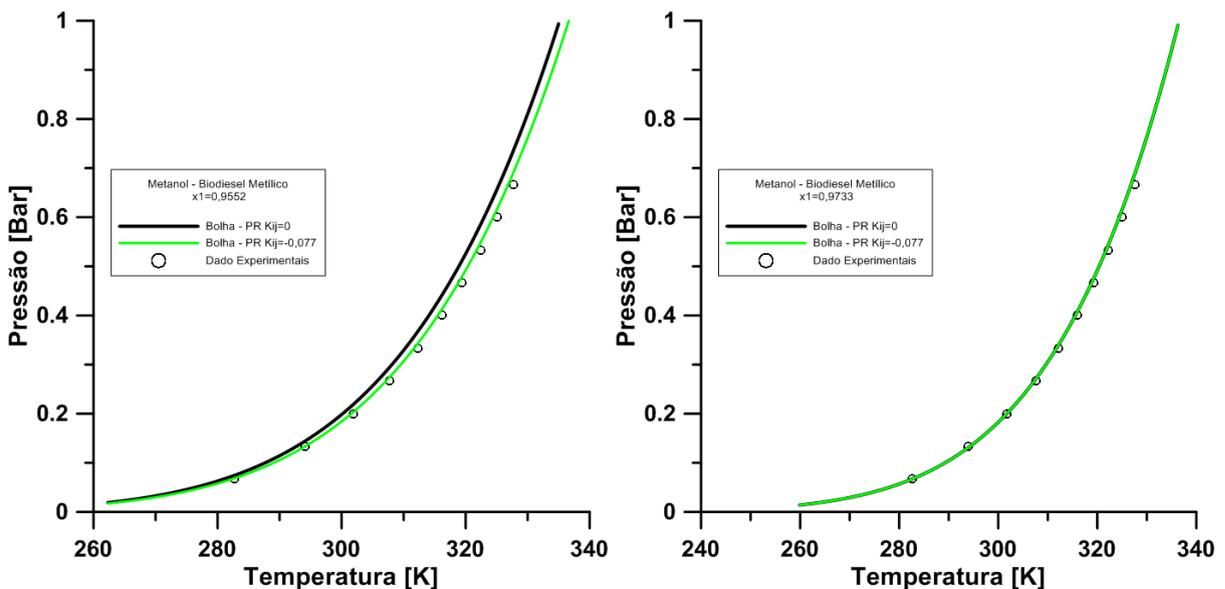


Figura 4.18 – Curva de ponto de bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1 = 0,9733$ e $x_1 = 0,9880$.

Fonte: O Autor

As Tabelas 4.11 e 4.12 mostram que o sistema pseudobinário de etanol e biodiesel etílico é devidamente modelado através da equação de PR+vdW e as propriedades críticas estudadas, apresentando um desvio médio relativo de até 2,6%, em comparação com o sistema pseudobinário de metanol e biodiesel metílico de soja considerando o $k_{ij}=0$. Nota-se que após o ajuste o parâmetro de interação binário, tem-se uma melhora no desempenho da equação de estado, alterando o equilíbrio líquido-vapor predito para as composições com menor fração molar de etanol como mostra as Figuras 4.19 - 4.20 e AI.6-AII.9 nos Anexos. A

partir da minimização da função objetivo estimou-se um $k_{ij}=-0,041$ no qual os desvios médios relativos são menores que 1,51%.

Tabela 4.11 – Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema etanol e biodiesel sem o parâmetro de interação binária.

Etanol (1) e biodiesel etílico de soja (2) - $k_{ij}=0$									
$x_1=0,1457$				$x_1=0,2594$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	321,85	313,23	2,68	0,067	310,85	300,92	3,19		
0,133	338,25	330,72	2,23	0,133	325,75	316,50	2,84		
0,200	348,95	342,38	1,88	0,200	334,85	326,78	2,41		
0,267	357,25	351,31	1,66	0,267	342,55	334,59	2,32		
0,333	364,25	358,57	1,56	0,333	349,35	340,90	2,42		
0,400	369,55	364,90	1,26	0,400	355,35	346,38	2,53		
0,467	374,65	370,49	1,11	0,467	360,65	351,18	2,63		
0,533	378,95	375,45	0,92	0,533	363,65	355,42	2,26		
0,600	382,75	380,04	0,71	0,600	366,95	359,34	2,08		
0,677	386,25	384,28	0,51	0,677	369,95	362,93	1,90		
			DMR	1,45				DMR	2,46
$x_1=0,3504$				$x_1=0,4251$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	305,65	295,40	3,35	0,067	302,35	292,30	3,32		
0,133	319,55	310,10	2,96	0,133	315,85	306,47	2,97		
0,200	329,35	319,76	2,91	0,200	324,85	315,76	2,80		
0,267	335,25	327,08	2,44	0,267	330,55	322,78	2,35		
0,333	341,15	332,97	2,40	0,333	335,75	328,42	2,18		
0,400	346,05	338,06	2,31	0,400	340,25	333,29	2,05		
0,467	350,45	342,53	2,26	0,467	344,35	337,55	1,98		
0,533	354,65	346,46	2,31	0,533	347,95	341,30	1,91		
0,600	358,25	350,08	2,28	0,600	351,25	344,75	1,85		
0,677	362,05	353,40	2,39	0,677	354,45	347,91	1,85		
			DMR	2,56				DMR	2,33

Continua

Continuação

Etanol (1) e biodiesel etílico de soja (2) - $k_{ij}=0$								
$x_j=0,6246$				$x_j=0,7104$				
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado		
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	
0,067	297,75	287,99	3,28	0,067	297,15	287,66	3,19	
0,133	310,65	301,16	3,06	0,133	309,75	300,50	2,99	
0,200	318,75	309,73	2,83	0,200	317,65	308,83	2,78	
0,267	324,75	316,19	2,64	0,267	323,65	315,10	2,64	
0,333	329,75	321,35	2,55	0,333	328,35	320,11	2,51	
0,400	333,85	325,80	2,41	0,400	332,35	324,42	2,39	
0,467	337,35	329,69	2,27	0,467	335,75	328,18	2,26	
0,533	340,65	333,10	2,22	0,533	338,95	331,47	2,21	
0,600	343,65	336,23	2,16	0,600	341,85	334,50	2,15	
0,677	346,35	339,09	2,10	0,677	344,35	337,26	2,06	
			DMR				DMR	2,52
$x_j=0,8161$				$x_j=0,8694$				
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado		
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	
0,067	296,85	288,80	2,71	0,067	296,65	290,22	2,17	
0,133	309,35	301,26	2,62	0,133	308,95	302,50	2,09	
0,200	317,05	309,33	2,44	0,200	316,55	310,44	1,93	
0,267	323,05	315,38	2,37	0,267	322,55	316,39	1,91	
0,333	327,75	320,21	2,30	0,333	327,15	321,14	1,84	
0,400	331,65	324,36	2,20	0,400	331,05	325,21	1,76	
0,467	335,05	327,98	2,11	0,467	334,45	328,76	1,70	
0,533	338,25	331,15	2,10	0,533	337,55	331,86	1,68	
0,600	341,15	334,05	2,08	0,600	340,45	334,71	1,69	
0,677	343,65	336,70	2,02	0,677	343,05	337,30	1,68	
			DMR				DMR	1,84

Continua

Etanol (1) e biodiesel etílico de soja (2) - $k_{ij}=0$									
$x_I=0,9089$				$x_I=0,9395$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	296,35	291,72	1,56	0,067	296,05	293,10	1,00		
0,133	308,65	303,87	1,55	0,133	308,35	305,16	1,03		
0,200	316,25	311,72	1,43	0,200	315,95	312,94	0,95		
0,267	322,25	317,60	1,44	0,267	321,95	318,76	0,99		
0,333	326,85	322,28	1,40	0,333	326,55	323,40	0,96		
0,400	330,75	326,30	1,35	0,400	330,45	327,38	0,93		
0,467	334,15	329,79	1,30	0,467	333,85	330,84	0,90		
0,533	337,25	332,85	1,30	0,533	336,95	333,86	0,92		
0,600	340,05	335,65	1,29	0,600	339,65	336,63	0,89		
0,677	342,65	338,21	1,30	0,677	342,25	339,16	0,90		
			DMR	1,39				DMR	0,95
$x_I=0,9638$				$x_I=0,9836$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	295,75	294,21	0,52	0,067	295,45	294,90	0,19		
0,133	308,05	306,20	0,60	0,133	307,75	306,84	0,30		
0,200	315,65	313,93	0,54	0,200	315,35	314,54	0,26		
0,267	321,65	319,72	0,60	0,267	321,35	320,29	0,33		
0,333	326,25	324,32	0,59	0,333	325,95	324,87	0,33		
0,400	330,15	328,27	0,57	0,400	329,85	328,80	0,32		
0,467	333,45	331,70	0,53	0,467	333,15	332,21	0,28		
0,533	336,55	334,70	0,55	0,533	336,25	335,20	0,31		
0,600	339,35	337,45	0,56	0,600	338,95	337,93	0,30		
0,677	341,85	339,95	0,56	0,677	341,45	340,42	0,30		
			DMR	0,51				DMR	0,26

Fonte: O Autor

Tabela 4.12 – Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema etanol e biodiesel com o parâmetro de interação binária.

Etanol(1) e biodiesel etílico de soja (2) - $k_{ij} = -0,041$									
$x_1 = 0,1457$				$x_1 = 0,2594$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	321,85	322,99	0,35	0,067	310,85	309,89	0,31		
0,133	338,25	340,87	0,77	0,133	325,75	325,79	0,01		
0,200	348,95	352,79	1,10	0,200	334,85	336,29	0,43		
0,267	357,25	361,92	1,31	0,267	342,55	344,26	0,50		
0,333	364,25	369,34	1,40	0,333	349,35	350,70	0,39		
0,400	369,55	375,81	1,70	0,400	355,35	356,29	0,26		
0,467	374,65	381,53	1,84	0,467	360,65	361,19	0,15		
0,533	378,95	386,59	2,02	0,533	363,65	365,52	0,51		
0,600	382,75	391,29	2,23	0,600	366,95	369,52	0,70		
0,677	386,25	395,63	2,43	0,677	369,95	373,19	0,88		
			DMR	1,51				DMR	0,41
$x_1 = 0,3504$				$x_1 = 0,4251$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	305,65	303,77	0,62	0,067	302,35	300,14	0,73		
0,133	319,55	318,76	0,25	0,133	315,85	314,57	0,40		
0,200	329,35	328,60	0,23	0,200	324,85	324,03	0,25		
0,267	335,25	336,06	0,24	0,267	330,55	331,17	0,19		
0,333	341,15	342,06	0,27	0,333	335,75	336,91	0,34		
0,400	346,05	347,25	0,35	0,400	340,25	341,87	0,47		
0,467	350,45	351,80	0,39	0,467	344,35	346,20	0,54		
0,533	354,65	355,81	0,33	0,533	347,95	350,02	0,59		
0,600	358,25	359,50	0,35	0,600	351,25	353,53	0,65		
0,677	362,05	362,89	0,23	0,677	354,45	356,75	0,65		
			DMR	0,32				DMR	0,48

Continua

Continuação

Etanol(1) e biodiesel etílico de soja (2) - $k_{ij}=-0,041$									
$x_1=0,6246$				$x_1=0,7104$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	297,75	294,10	1,23	0,067	297,15	292,77	1,47		
0,133	310,65	307,44	1,03	0,133	309,75	305,74	1,29		
0,200	318,75	316,13	0,82	0,200	317,65	314,17	1,10		
0,267	324,75	322,67	0,64	0,267	323,65	320,50	0,97		
0,333	329,75	327,91	0,56	0,333	328,35	325,56	0,85		
0,400	333,85	332,41	0,43	0,400	332,35	329,92	0,73		
0,467	337,35	336,35	0,30	0,467	335,75	333,71	0,61		
0,533	340,65	339,80	0,25	0,533	338,95	337,04	0,56		
0,600	343,65	342,97	0,20	0,600	341,85	340,10	0,51		
0,677	346,35	345,87	0,14	0,677	344,35	342,88	0,43		
			DMR	0,56				DMR	0,85
$x_1=0,8161$				$x_1=0,8694$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	296,85	292,31	1,53	0,067	296,65	292,72	1,32		
0,133	309,35	304,85	1,45	0,133	308,95	305,06	1,26		
0,200	317,05	312,98	1,28	0,200	316,55	313,04	1,11		
0,267	323,05	319,07	1,23	0,267	322,55	319,01	1,10		
0,333	327,75	323,93	1,16	0,333	327,15	323,78	1,03		
0,400	331,65	328,11	1,07	0,400	331,05	327,87	0,96		
0,467	335,05	331,75	0,98	0,467	334,45	331,43	0,90		
0,533	338,25	334,94	0,98	0,533	337,55	334,55	0,89		
0,600	341,15	337,86	0,96	0,600	340,45	337,41	0,89		
0,677	343,65	340,53	0,91	0,677	343,05	340,01	0,89		
			DMR	1,16				DMR	1,04

Continua

Conclusão

Etanol(1) e biodiesel etílico de soja (2) - $k_{ij} = -0,041$									
$x_j = 0,9089$				$x_j = 0,9395$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	296,35	293,38	1,00	0,067	296,05	294,07	0,67		
0,133	308,65	305,56	1,00	0,133	308,35	306,15	0,71		
0,200	316,25	313,44	0,89	0,200	315,95	313,95	0,63		
0,267	322,25	319,33	0,91	0,267	321,95	319,78	0,68		
0,333	326,85	324,02	0,86	0,333	326,55	324,42	0,65		
0,400	330,75	328,05	0,82	0,400	330,45	328,41	0,62		
0,467	334,15	331,56	0,78	0,467	333,85	331,87	0,59		
0,533	337,25	334,63	0,78	0,533	336,95	334,90	0,61		
0,600	340,05	337,43	0,77	0,600	339,65	337,67	0,58		
0,677	342,65	340,00	0,77	0,677	342,25	340,20	0,60		
			DMR	0,86				DMR	0,63
$x_j = 0,9638$				$x_j = 0,9836$					
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado			
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]		
0,067	295,75	294,66	0,37	0,067	295,45	295,01	0,15		
0,133	308,05	306,66	0,45	0,133	307,75	306,96	0,26		
0,200	315,65	314,40	0,40	0,200	315,35	314,66	0,22		
0,267	321,65	320,19	0,45	0,267	321,35	320,42	0,29		
0,333	326,25	324,79	0,45	0,333	325,95	325,00	0,29		
0,400	330,15	328,75	0,43	0,400	329,85	328,93	0,28		
0,467	333,45	332,18	0,38	0,467	333,15	332,34	0,24		
0,533	336,55	335,18	0,41	0,533	336,25	335,33	0,27		
0,600	339,35	337,93	0,42	0,600	338,95	338,06	0,26		
0,677	341,85	340,44	0,41	0,677	341,45	340,55	0,26		
			DMR	0,37				DMR	0,23

Fonte: O Autor

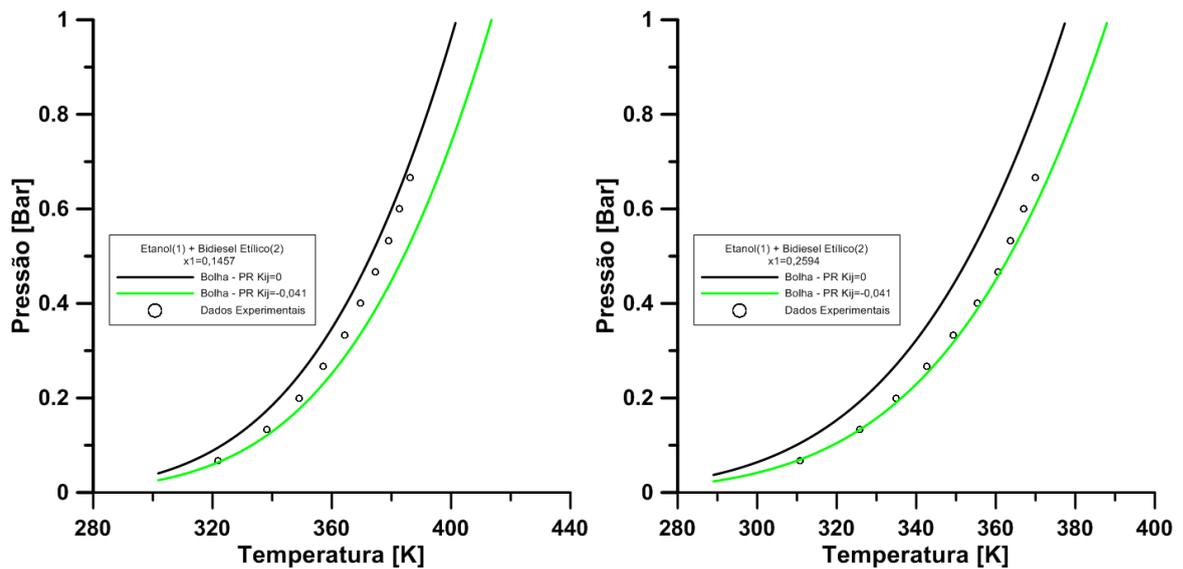


Figura 4.19 – Curva do ponto de Bolha para os sistemas etanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,1457$ e $x_1=0,2594$.

Fonte: O Autor

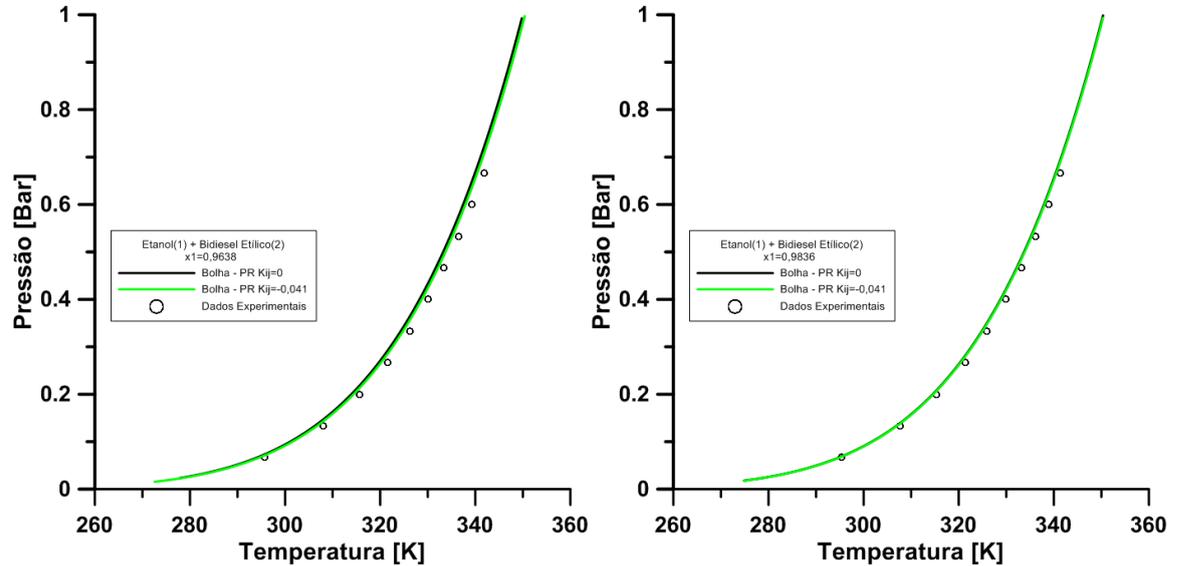


Figura 4.20 – Curva do ponto de bolha para os sistemas metanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,9638$ e $x_1=0,9856$.

Fonte: O Autor

4.4. Estudo de caso 3 – Sistemas Estearato de Etila + Etanol e Palmitato de Etila + Etanol.

As Tabelas 4.13 e 4.14 apresentam os dados experimentais dos pontos de bolha para os sistemas binários de etanol + estearato de etila e etanol + palmitato de etila reportados por Coelho *et al.* (2011).

Tabela 4.13 – Dados experimentais do ponto de bolha para o sistema o sistema etanol e estearato de etila.

Etanol (1) e estearato de etila (2)							
$x_I=0,0655$		$x_I=0,2213$		$x_I=0,3838$		$x_I=0,4434$	
P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]
0,2391	371,89	0,2391	341,75	0,2391	325,11	0,2396	324,26
0,3406	381,92	0,3406	348,55	0,3406	333,76	0,3401	332,72
0,4426	389,92	0,4426	356,44	0,4416	341,6	0,4421	339,35
0,5447	395,77	0,5447	360,54	0,5422	346,75	0,5437	344,85
0,6447	399,46	0,6447	363,93	0,6447	352,15	0,6452	349,95
0,7467	403,2	0,7467	373,13	0,7467	358,14	0,7472	354,35
0,9204	418,85	0,9204	382,67	0,9235	364,94	0,926	361,04
$x_I=0,6012$		$x_I=0,6896$		$x_I=0,7594$		$x_I=0,8743$	
P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]
0,1851	315,92	0,2083	317,87	0,184	314,92	319,52	0,2381
0,2386	321,37	0,2396	320,87	0,2386	320,97	327,16	0,3396
0,3401	329,16	0,3401	328,51	0,3411	328,06	332,96	0,4411
0,4427	335,16	0,4427	334,56	0,4427	334,01	337,91	0,5416
0,5422	340,05	0,5422	339,3	0,5427	338,76	341,8	0,6442
0,6437	344,35	0,6437	343,5	0,6452	342,9	345,4	0,7467
0,7457	348,15	0,7457	347,2	0,7462	346,55	350,6	0,92
0,9164	353,5	0,9164	352,45	0,9184	351,8		
$x_I=0,9204$		$x_I=0,9541$		$x_I=0,9789$			
P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]		
0,1684	312,62	0,1871	314,27	0,2391	319,12		
0,2386	319,57	0,2396	319,57	0,3416	326,51		
0,3406	327,06	0,3406	326,81	0,4406	331,91		
0,4416	332,76	0,4432	332,61	0,5427	336,61		
0,5457	337,51	0,5432	337,26	0,6437	340,45		
0,6452	341,45	0,6437	341,2	0,7467	344		
0,7447	345	0,7462	344,75	0,9169	348,9		
0,9164	350,1	0,9164	349,8				

Fonte: Coelho *et al.* (2011)

Tabela 4.14 – Dados experimentais do ponto de bolha para o sistema o sistema etanol e palmitato de etila.

Etanol (1) e palmitato de etila (2)							
$x_l=0,0474$		$x_l=0,1017$		$x_l=0,2172$		$x_l=0,4847$	
P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]
0,2371	374,64	0,1931	350,31	0,2103	327,36	0,2396	323,21
0,3381	379,23	0,2381	353,9	0,2396	331,56	0,3406	331,46
0,4452	388,72	0,3406	365,59	0,3406	342,65	0,4416	337,8
0,5435	403,21	0,4431	372,54	0,4406	351,75	0,5457	343,25
0,6432	405,15	0,5431	378,73	0,5432	362,54	0,6457	347,65
0,7492	416,9	0,6442	383,43	0,6437	373,33	0,7462	351,45
0,9215	422,24	0,7447	389,32	0,7467	380,03	0,9144	357,14
		0,9255	397,66	0,9326	376,43		
$x_l=0,5360$		$x_l=0,5699$		$x_l=0,5908$		$x_l=0,6765$	
P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]
0,1957	319,07	0,1962	318,57	0,1926	318,47	0,1891	316,07
0,2391	323,61	0,2401	323,06	0,2376	322,71	0,2396	321,17
0,3401	331,51	0,3386	330,71	0,3406	330,91	0,3391	328,86
0,4416	338,05	0,4427	337,01	0,4416	337,06	0,4411	335,06
0,5457	343	0,5427	342,1	0,5437	342,15	0,5432	340,15
0,6457	347,35	0,6427	346,3	0,6447	346,55	0,6452	344,65
0,7467	351,15	0,7457	350,5	0,7467	350,3	0,7462	348,35
0,9174	356,59	0,9144	355,89	0,9134	355,6	0,9169	353,95
$x_l=0,7624$		$x_l=0,8280$		$x_l=0,8813$		$x_l=0,9222$	
P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]
0,1588	311,97	0,1901	315,17	0,1835	315,27	0,1861	314,17
0,2386	320,97	0,2386	319,97	0,2396	320,02	0,2396	319,42
0,3416	328,31	0,3421	327,81	0,3396	327,51	0,3416	327,01
0,4406	334,21	0,4411	333,61	0,4416	333,46	0,4442	332,96
0,5437	339,15	0,5422	338,51	0,5442	338,26	0,5457	337,71
0,6437	343,25	0,6457	342,7	0,6432	342,45	0,6437	341,7
0,7467	347	0,7462	346,3	0,7472	346,05	0,7467	345,3
0,9184	352,2	0,9195	351,4	0,9195	351,35	0,9245	350,65
		$x_l=0,9627$		$x_l=0,9739$			
		P[bar]	T[K]	P[bar]	T[K]		
		0,183	313,87	0,1507	309,37		
		0,2386	319,57	0,2386	318,87		
		0,3421	327,26	0,3391	326,56		
		0,4411	332,91	0,4421	332,36		
		0,5441	337,76	0,5442	336,91		
		0,6462	341,7	0,6437	340,7		
		0,7477	345,15	0,7467	344		
		0,9306	349,65	0,9321	349,4		

Fonte: Coelho et al. (2011)

A partir das Figuras 4.21 e 4.22, verifica-se que os pontos experimentais estão na região bifásica do diagrama global de fases, para ambos os sistemas estudados. Nota-se que quanto maior a fração molar de etanol no sistema, os dados experimentais estão mais próximo da sua linha de equilíbrio pura. A altas composições de éster etílico, os dados experimentais se afastam da linha de equilíbrio do etanol puro, mas não se encontram tão próximos da sua linha de equilíbrio quando puros. Segundo a classificação de Van Koneyenburg e Scott os sistemas etanol + estearato de etila e etanol + palmitato de etila apresentaram os diagramas globais de fases do tipo II.

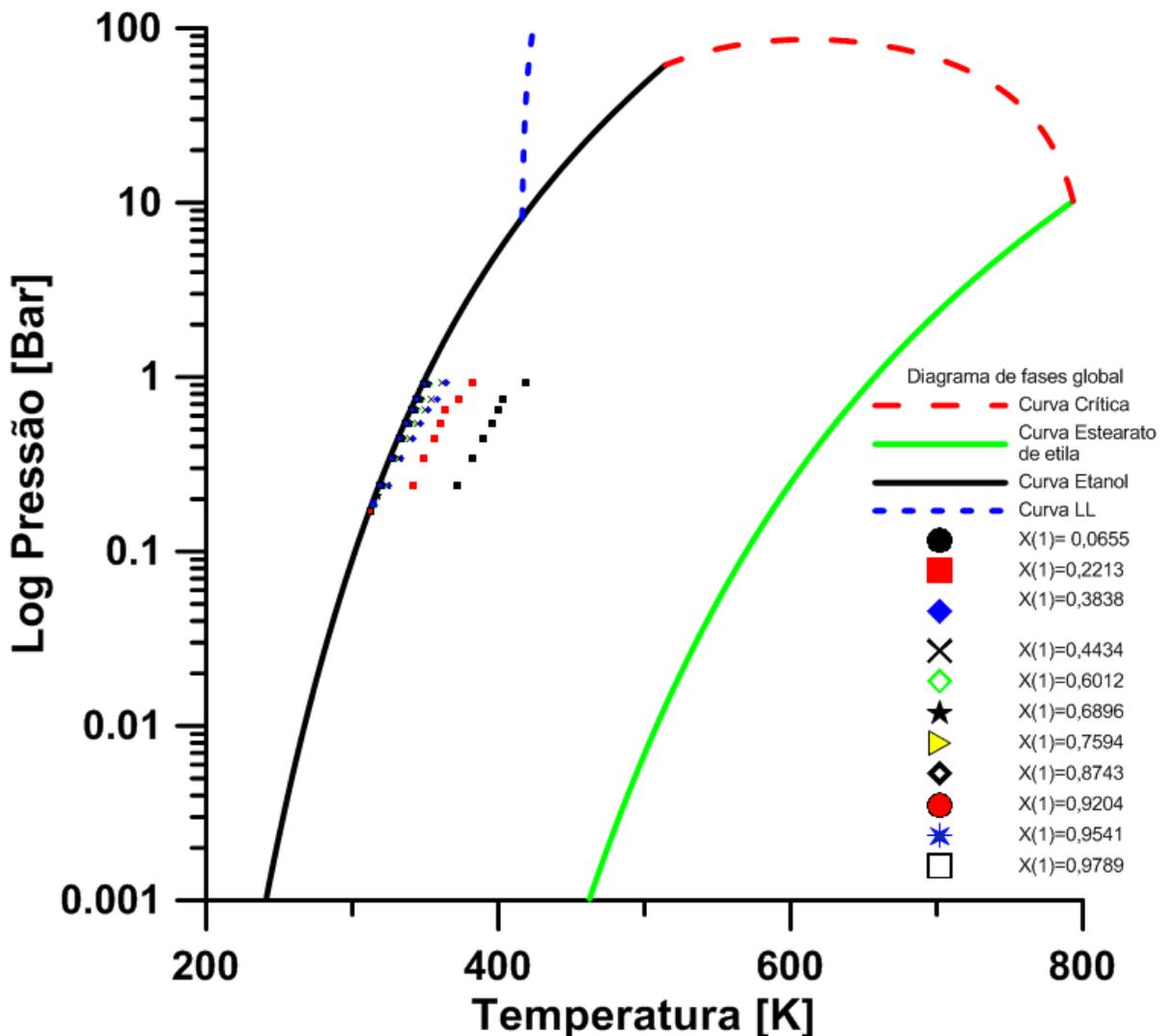


Figura 4.21 – Diagrama de fases global do sistema etanol e estearato de etila preditos pela equação de PR+vdW e pontos experimentais apresentados na Tabela 4.14.

Fonte: O Autor

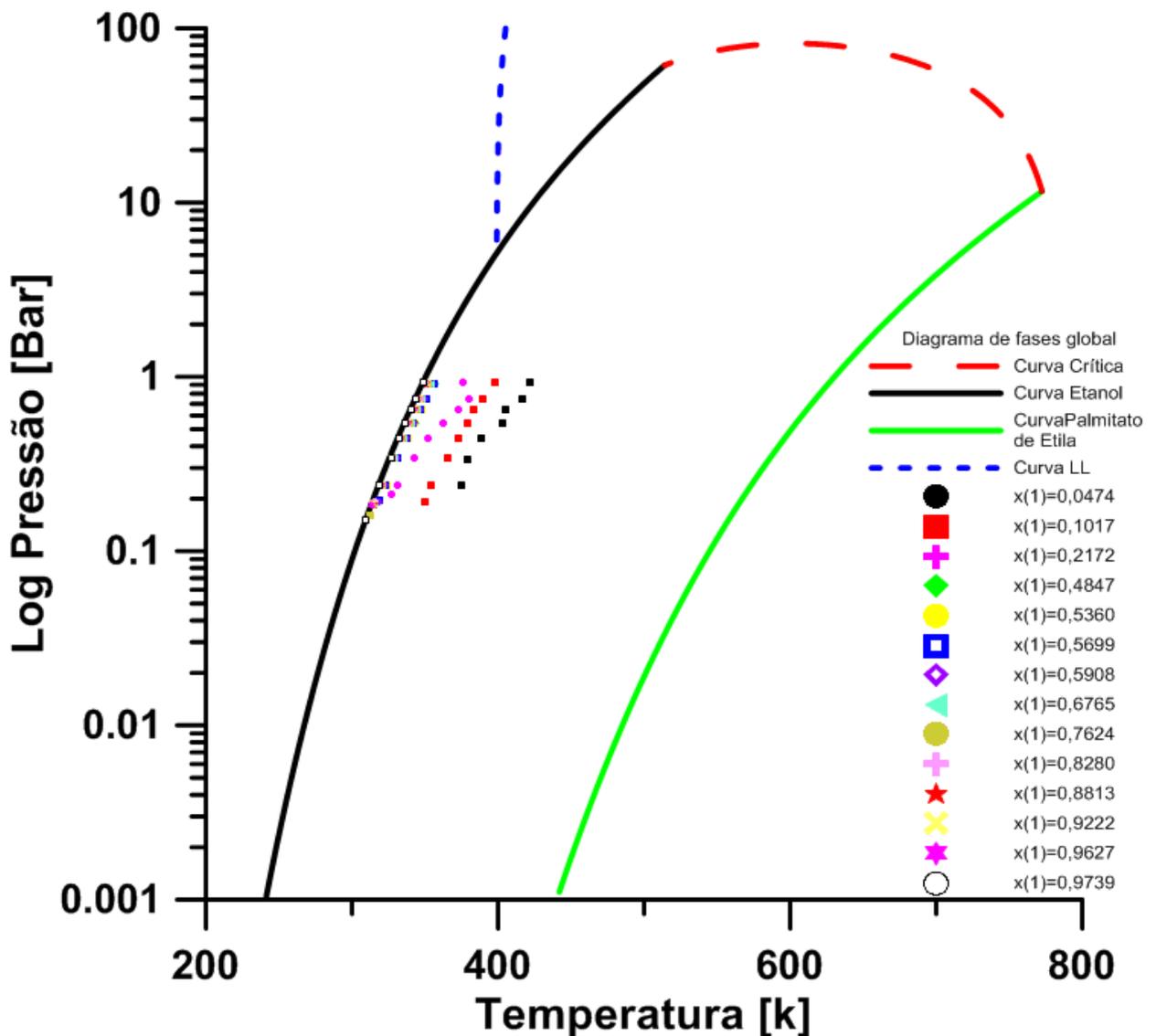


Figura 4.22 – Diagrama de fases global do sistema etanol e palmitato de etila preditos pela equação de PR+vdW e pontos experimentais apresentados na Tabela 4.15.

Fonte: O Autor

De acordo com as Figuras 4.23 – 4.26 e as Figura AII.1 – AII.6 no anexo, nota-se que o modelo de PR+vdW e os métodos de contribuição utilizados, conseguem uma boa predição dos dados experimentais reportados de ambos os sistemas. Para as altas frações molares de éster etílico, em comparação ao predito, percebe-se que os pontos experimentais se encontram na região monofásica, e à medida que a sua fração aumenta no sistema os dados experimentais caminham para a região bifásica, de modo que se aproximam da curva do ponto de bolha calculado à altas frações molares de etanol.

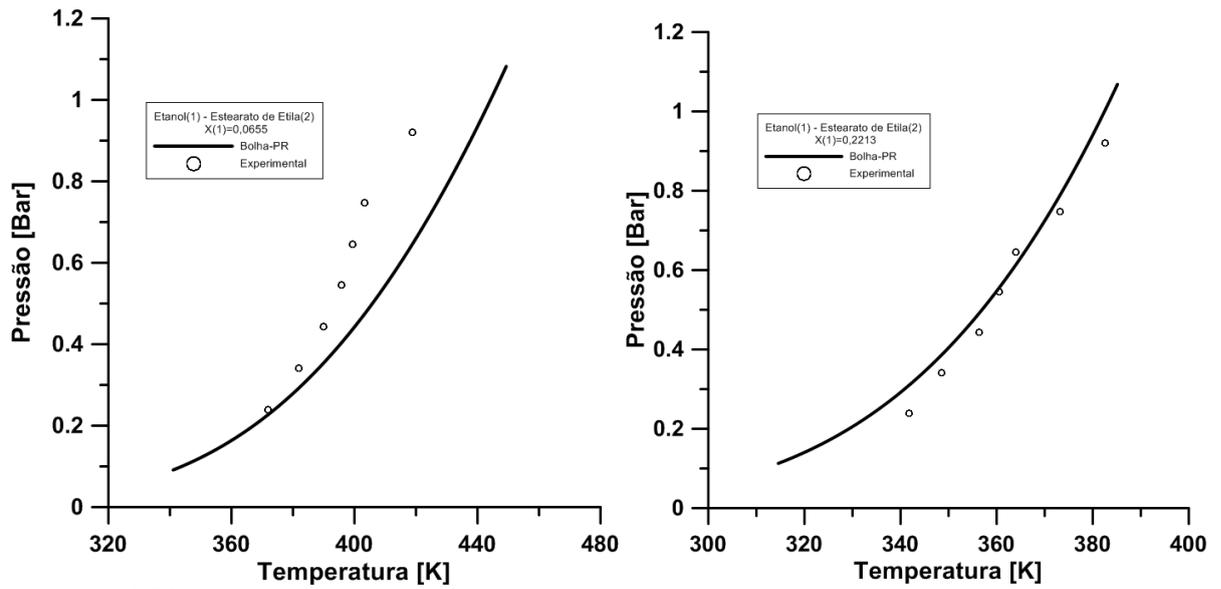


Figura 4.23 – Curva de ponto de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1 = 0,0655$ e $x_1 = 0,2213$.

Fonte: O Autor

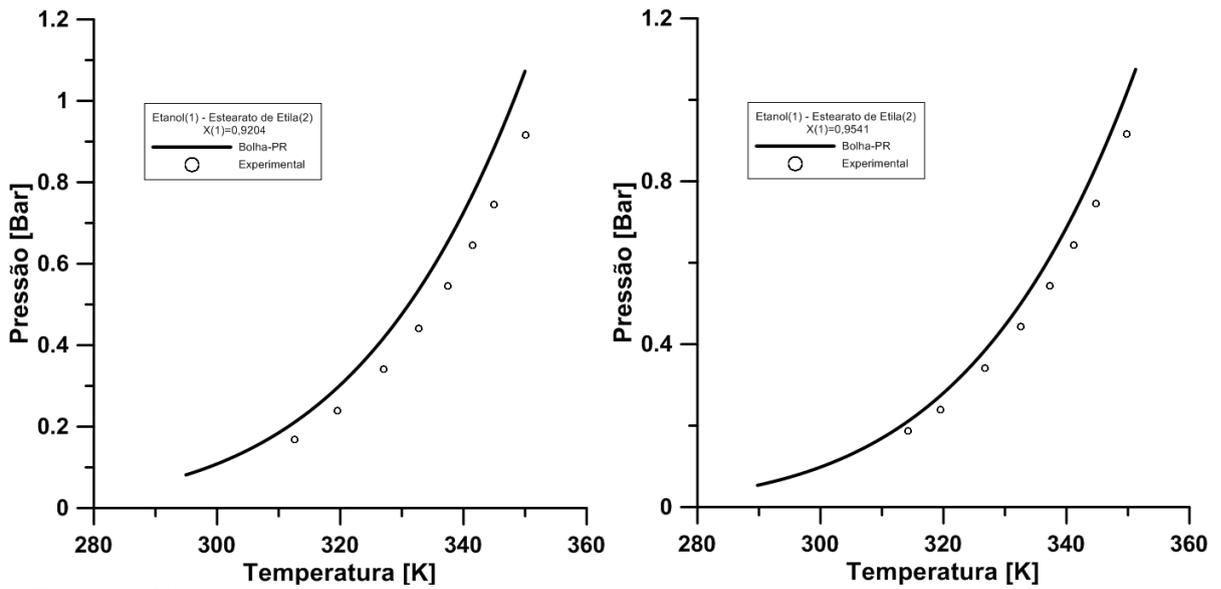


Figura 4.24 – Curva de ponto de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1 = 0,9204$ e $x_1 = 0,9541$.

Fonte: O Autor

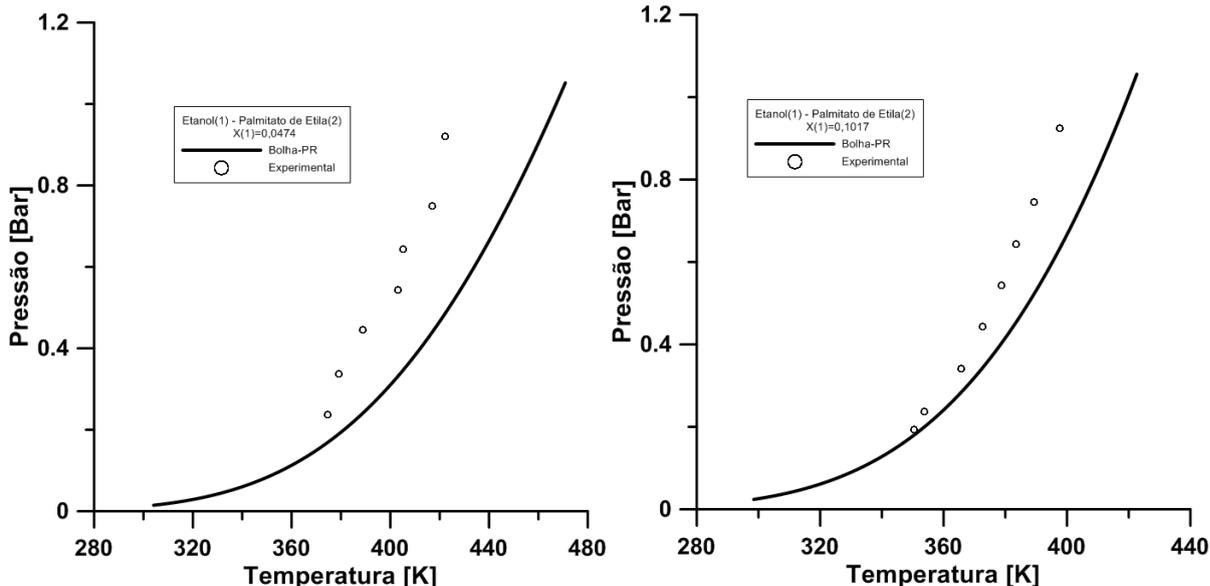


Figura 4.25 – Curva de ponto de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1 = 0,0474$ e $x_1 = 0,1017$.

Fonte: O Autor

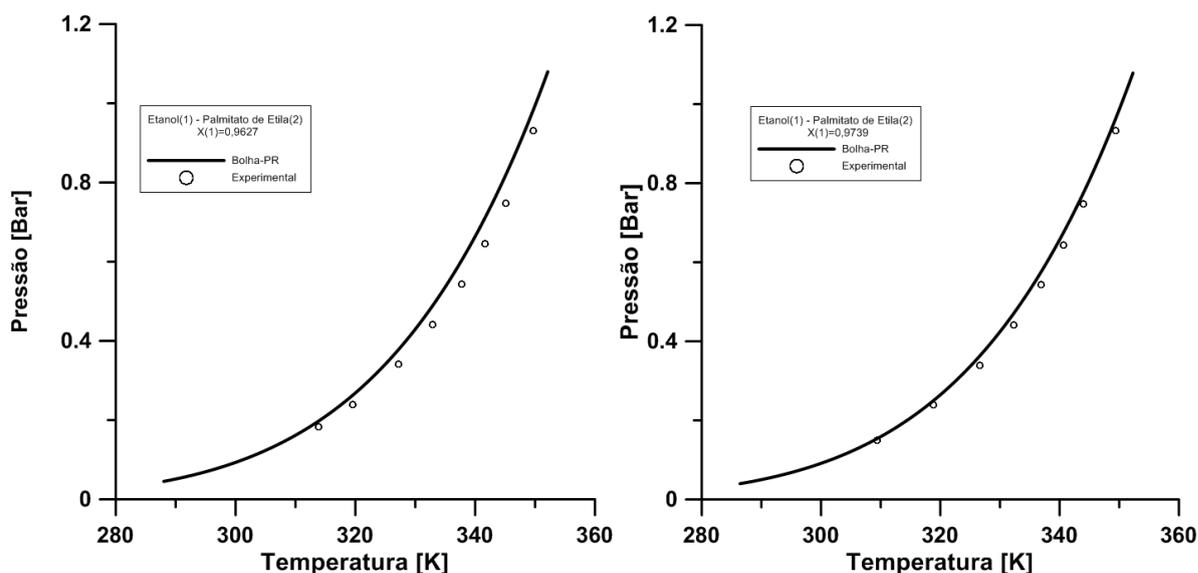


Figura 4.26 – Curva de ponto de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1 = 0,9627$ e $x_1 = 0,9739$.

Fonte: O Autor.

Os dados experimentais e calculados são apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16 junto com os seus respectivos desvios. Os desvios médios relativos dos dois sistemas avaliados se mantiveram muito próximos entre si, inferiores a 3%, apresentando um resultado satisfatório. Mesmo que o conjunto de propriedades críticas selecionadas consiga bons resultados para ambos os sistemas, verifica-se um melhor desempenho para o sistema contendo estearato de etila do que o palmitato de etila.

Tabela 4.15 – Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema etanol e estearato de etila.

Etanol (1) e estearato de etila (2)							
$x_1=0,0655$				$x_1=0,2213$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,2391	371,89	373,89	0,54	0,2391	341,75	334,22	2,20
0,3406	381,92	388,29	1,67	0,3406	348,55	344,64	1,12
0,4426	389,92	400,00	2,59	0,4426	356,44	352,92	0,99
0,5447	395,77	410,03	3,60	0,5447	360,54	359,86	0,19
0,6447	399,46	418,72	4,82	0,6447	363,93	365,76	0,50
0,7467	403,20	426,76	5,84	0,7467	373,13	371,12	0,54
0,9204	418,85	439,04	4,82	0,9204	382,67	379,14	0,92
DMR			3,41	DMR			0,92
$x_1=0,3838$				$x_1=0,4434$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,2391	325,11	320,68	1,36	0,2396	324,26	317,74	2,01
0,3406	333,76	329,85	1,17	0,3401	332,72	326,54	1,86
0,4416	341,6	337,03	1,34	0,4421	339,35	333,57	1,70
0,5422	346,75	342,99	1,09	0,5437	344,85	339,34	1,60
0,6447	352,15	348,23	1,11	0,6452	349,95	344,33	1,60
0,7467	358,14	352,84	1,48	0,7472	354,35	348,77	1,57
0,9235	364,94	359,80	1,41	0,926	361,04	355,53	1,53
DMR			1,28	DMR			1,70
$x_1=0,6012$				$x_1=0,6896$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,1851	315,92	307,01	2,82	0,2083	317,87	308,45	2,96
0,2386	321,37	312,64	2,72	0,2396	320,87	311,49	2,92
0,3401	329,16	320,94	2,50	0,3401	328,51	319,44	2,76
0,4427	335,16	327,49	2,29	0,4427	334,56	325,77	2,63
0,5422	340,05	332,76	2,14	0,5422	339,3	330,86	2,49
0,6437	344,35	337,39	2,02	0,6437	343,5	335,32	2,38
0,7457	348,15	341,49	1,91	0,7457	347,2	339,27	2,29
0,9164	353,50	347,46	1,71	0,9164	352,45	345,00	2,11
DMR			2,26	DMR			2,57

Continua

Etanol (1) e estearato de etila (2)							
$x_I=0,7594$				$x_I=0,8743$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,184	314,92	305,82	2,89	0,2381	319,52	313,22	1,97
0,2386	320,97	311,28	3,02	0,3396	327,16	320,78	1,95
0,3411	328,06	319,19	2,70	0,4411	332,96	326,65	1,89
0,4427	334,01	325,29	2,61	0,5416	337,91	331,45	1,91
0,5427	338,76	330,27	2,51	0,6442	341,8	335,64	1,80
0,6452	342,9	334,65	2,41	0,7467	345,4	339,32	1,76
0,7462	346,55	338,44	2,34	0,92	350,6	344,70	1,68
0,9184	351,8	344,05	2,20				
		DMR	2,58			DMR	1,85
$x_I=0,9204$				$x_I=0,9541$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,1684	312,62	308,18	1,42	0,1871	314,27	311,91	0,75
0,2386	319,57	315,08	1,41	0,2396	319,57	316,80	0,87
0,3406	327,06	322,54	1,38	0,3406	326,81	324,10	0,83
0,4416	332,76	328,28	1,35	0,4432	332,61	329,58	0,91
0,5457	337,51	333,14	1,29	0,5432	337,26	334,47	0,83
0,6452	341,45	337,12	1,27	0,6437	341,2	338,46	0,80
0,7447	345	340,63	1,27	0,7462	344,75	342,02	0,79
0,9164	350,1	345,87	1,21	0,9164	349,8	347,14	0,76
		DMR	1,32			DMR	0,82
$x_I=0,9789$							
Experimental		Calculado					
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]				
0,2391	319,12	317,85	0,40				
0,3416	326,51	325,20	0,40				
0,4406	331,91	330,72	0,36				
0,5427	336,61	335,41	0,36				
0,6437	340,45	339,39	0,31				
0,7467	344	342,94	0,31				
0,9169	348,9	348,01	0,26				
		DMR	0,34				

Fonte: O Autor.

Tabela 4.16 – Desvio médio relativo entre os pontos de bolha experimental e calculado para o sistema etanol e palmitato de etila.

Etanol (1) e palmitato de etila (2)							
$x_I=0,0474$				$x_I=0,1017$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,2371	374,64	388,22	3,62	0,1931	350,31	352,66	0,67
0,3381	379,23	404,02	6,54	0,2381	353,9	359,60	1,61
0,4452	388,72	417,62	7,44	0,3406	365,59	372,35	1,85
0,5435	403,21	428,36	6,24	0,4431	372,54	382,54	2,68
0,6432	405,15	438,09	8,13	0,5431	378,73	390,96	3,23
0,7492	416,9	447,51	7,34	0,6442	383,43	398,44	3,92
0,9215	422,24	461,34	9,26	0,7447	389,32	405,12	4,06
				0,9255	397,66	415,77	4,55
		DMR	6,94			DMR	2,82
$x_I=0,2172$				$x_I=0,4847$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,2103	327,36	333,10	1,75	0,2396	323,21	318,16	1,56
0,2396	331,56	336,74	1,56	0,3406	331,46	326,78	1,41
0,3406	342,65	347,09	1,30	0,4416	337,8	333,54	1,26
0,4406	351,75	355,21	0,98	0,5457	343,25	339,32	1,15
0,5432	362,54	362,19	0,10	0,6457	347,65	344,09	1,02
0,6437	373,33	368,13	1,39	0,7462	351,45	348,34	0,88
0,7467	380,03	373,54	1,71	0,9144	357,14	354,54	0,73
0,9326	376,43	382,05	1,49				
		DMR	1,29			DMR	1,15
$x_I=0,5360$				$x_I=0,5699$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,1957	319,07	311,86	2,26	0,1962	318,57	311,07	2,36
0,2391	323,61	316,42	2,22	0,2401	323,06	315,60	2,31
0,3401	331,51	324,86	2,01	0,3386	330,71	323,73	2,11
0,4416	338,05	331,50	1,94	0,4427	337,01	330,44	1,95
0,5457	343	337,13	1,71	0,5427	342,1	335,78	1,85
0,6457	347,35	341,79	1,60	0,6427	346,3	340,38	1,71
0,7467	351,15	345,94	1,48	0,7457	350,5	344,56	1,69
0,9174	356,59	352,06	1,27	0,9144	355,89	350,51	1,51
		DMR	1,81			DMR	1,94

Continua

Etanol (1) e palmitato de etila (2)							
$x_I=0,5908$				$x_I=0,6765$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,1926	318,47	310,21	2,59	0,1891	316,07	308,60	2,36
0,2376	322,71	314,88	2,43	0,2396	321,17	313,71	2,32
0,3406	330,91	323,32	2,29	0,3391	328,86	321,59	2,21
0,4416	337,06	329,77	2,16	0,4411	335,06	327,90	2,14
0,5437	342,15	335,17	2,04	0,5432	340,15	333,13	2,06
0,6447	346,55	339,77	1,96	0,6452	344,65	337,61	2,04
0,7467	350,3	343,86	1,84	0,7462	348,35	341,51	1,96
0,9134	355,6	349,68	1,66	0,9169	353,95	347,24	1,89
		DMR	2,12			DMR	2,12
$x_I=0,7624$				$x_I=0,8280$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,1588	311,97	304,88	2,27	0,1901	315,17	309,21	1,89
0,2386	320,97	313,29	2,39	0,2386	319,97	313,88	1,90
0,3416	328,31	321,21	2,16	0,3421	327,81	321,66	1,88
0,4406	334,21	327,13	2,12	0,4411	333,61	327,44	1,85
0,5437	339,15	332,24	2,04	0,5422	338,51	332,33	1,83
0,6437	343,25	336,49	1,97	0,6457	342,7	336,62	1,77
0,7467	347	340,34	1,92	0,7462	346,3	340,28	1,74
0,9184	352,2	345,89	1,79	0,9195	351,4	345,74	1,61
		DMR	2,08			DMR	1,81
$x_I=0,8813$				$x_I=0,9222$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,1835	315,27	309,70	1,77	0,1861	314,17	311,28	0,92
0,2396	320,02	315,08	1,54	0,2396	319,42	316,32	0,97
0,3396	327,51	322,47	1,54	0,3416	327,01	323,75	1,00
0,4416	333,46	328,34	1,54	0,4442	332,96	329,54	1,03
0,5442	338,26	333,20	1,50	0,5457	337,71	334,26	1,02
0,6432	342,45	337,22	1,53	0,6437	341,7	338,18	1,03
0,7472	346,05	340,93	1,48	0,7467	345,3	341,79	1,02
0,9195	351,35	346,24	1,46	0,9245	350,65	347,17	0,99
		DMR	1,54			DMR	1,00

Continua

Etanol (1) e palmitato de etila (2)							
$x_1=0,9627$				$x_1=0,9739$			
Experimental		Calculado		Experimental		Calculado	
P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]	P[Bar]	T[K]	T[K]	erro[%]
0,183	313,87	312,38	0,48	0,1507	309,37	309,01	0,12
0,2386	319,57	317,60	0,62	0,2386	318,87	317,90	0,30
0,3421	327,26	325,06	0,67	0,3391	326,56	325,15	0,43
0,4411	332,91	330,59	0,70	0,4421	332,36	330,91	0,44
0,5441	337,76	335,34	0,72	0,5442	336,91	335,60	0,39
0,6462	341,7	339,36	0,68	0,6437	340,7	339,51	0,35
0,7477	345,15	342,87	0,66	0,7467	344	343,06	0,27
0,9306	349,65	348,31	0,38	0,9321	349,4	348,55	0,24
		DMR	0,61			DMR	0,32

Fonte: O Autor

4.5. Estudo de caso 4 – Sistemas envolvendo Óleo de Soja

As Tabelas 4.17 e 4.18 apresentam os pontos experimentais envolvidos no estudo de caso reportado por Belting *et al.* (2015) .

Tabela 4.17 – Dados experimentais do ponto de bolha para o sistema o sistemas envolvendo óleo de soja à temperatura de 348,15 K.

Sistemas envolvendo óleo de soja - T= 348,15K					
metanol (1)		etanol (1)		n-hexano (1)	
x_1	P(Bar)	x_1	P(Bar)	x_1	P(Bar)
0,0962	0,2142	0,0344	0,0411	0,0303	0,0203
0,1415	0,3199	0,0675	0,0808	0,0786	0,0519
0,1919	0,4344	0,1006	0,1199	0,1132	0,0759
0,2323	0,5275	0,1367	0,1633	0,1329	0,0900
0,2665	0,6056	0,1680	0,2018	0,1713	0,1181
0,2985	0,6769	0,1968	0,2366	0,2059	0,1444
0,3298	0,7461	0,2211	0,2660	0,2256	0,1601
0,3570	0,8053	0,2682	0,3226	0,2533	0,1835
0,4121	0,9208	0,3034	0,3639	0,2745	0,2020
0,4993	1,0920	0,3899	0,4644	0,3370	0,2597
0,5901	1,2519	0,4817	0,5660	0,4006	0,3241
0,6795	1,3834	0,5757	0,6595	0,4721	0,4053
0,7573	1,4733	0,6704	0,7426	0,5530	0,5092
0,8118	1,5053	0,7401	0,7926	0,6215	0,6082
0,8532	1,5059	0,7947	0,8282	0,6813	0,7036
0,8973	1,5064	0,8397	0,8506	0,7315	0,7935
0,9184	1,5065	0,8763	0,8642	0,7359	0,7979
0,9380	1,5065	0,9060	0,8717	0,7775	0,8756
0,9560	1,5065	0,9304	0,8761	0,7849	0,8872
0,9693	1,5065	0,9475	0,8771	0,8239	0,9605
0,9788	1,5064	0,9613	0,8782	0,8283	0,9681
0,9858	1,5065	0,9723	0,8788	0,8648	1,0365
0,9909	1,5064	0,9807	0,8794	0,8697	1,0433
0,9943	1,5064	0,9870	0,8800	0,8956	1,0927
0,9966	1,5063	0,9913	0,8810	0,9061	1,1051
0,9981	1,5067	0,9942	0,8819	0,9336	1,1475
0,9991	1,5064	0,9961	0,8828	0,9545	1,1763
		0,9975	0,8835	0,9702	1,1958
		0,9984	0,8840	0,9811	1,2085
		0,9990	0,8845	0,9885	1,2172
		0,9995	0,8848	0,9937	1,2231
		0,9998	0,8852	0,9971	1,2272
				0,9990	1,2294

Fonte: Belting *et al.* (2015)

Tabela 4.18 – Dados experimentais do ponto de bolha para o sistema o sistemas envolvendo óleo de soja à temperatura de 373,15 K.

Sistemas envolvendo óleo de soja - T= 373,15K					
metanol (l)		etanol (l)		n-hexano (l)	
x_l	P(bar)	x_l	P(bar)	x_l	P(bar)
0,1145	0,4437	0,0401	0,0902	0,0543	0,0583
0,1828	0,7385	0,1103	0,2518	0,0884	0,1290
0,2449	1,0148	0,1395	0,3201	0,1093	0,1309
0,2998	1,2693	0,1705	0,4004	0,1333	0,1639
0,3512	1,5091	0,1975	0,4681	0,1643	0,2079
0,3930	1,7032	0,2487	0,5987	0,1974	0,2572
0,4327	1,8902	0,2710	0,6575	0,2206	0,2930
0,4659	2,0458	0,3026	0,7411	0,2333	0,3130
0,4927	2,1730	0,3661	0,9124	0,2700	0,3731
0,5547	2,4611	0,4385	1,1091	0,3595	0,5386
0,6192	2,7447	0,5178	1,3256	0,4563	0,7462
0,6914	3,0374	0,6053	1,5597	0,5406	0,9561
0,7615	3,2825	0,6931	1,7803	0,6161	1,1714
0,8135	3,4284	0,7576	1,9268	0,6754	1,3607
0,8537	3,5105	0,8061	2,0248	0,7181	1,5144
0,8867	3,5212	0,8502	2,1020	0,7199	1,5137
0,8956	3,5212	0,8811	2,1456	0,7622	1,6681
0,9168	3,5210	0,9112	2,1788	0,7674	1,6924
0,9367	3,5213	0,9362	2,1986	0,8023	1,8126
0,9549	3,5213	0,9551	2,2094	0,8189	1,8861
0,9684	3,5213	0,9688	2,2161	0,8392	1,9618
0,9781	3,5213	0,9789	2,2208	0,8648	2,0592
0,9853	3,5216	0,9864	2,2249	0,8716	2,0854
0,9905	3,5216	0,9914	2,2285	0,9017	2,1912
0,9940	3,5217	0,9949	2,2332	0,9300	2,2838
0,9964	3,5218	0,9972	2,2365	0,9516	2,3477
0,9980	3,5221	0,9986	2,2393	0,9681	2,3915
0,9990	3,5241	0,9995	2,2403	0,9795	2,4203
0,9996	3,5254			0,9873	2,4397
				0,9929	245,35
				0,9966	2,4629

Fonte: Belting *et al.* (2015)

A Tabela 4.19 apresenta as propriedades críticas calculadas a partir da combinação dos 12 métodos de contribuição e a regra de mistura de Lorentz-Berhelot. Nota-se que a temperatura crítica calculada pelo método de MCG foi próxima da temperatura crítica estimada por MMG enquanto para MJR o valor da temperatura bem superior. Em relação à pressão crítica, percebe-se que o valor calculado por MMG é quase o dobro que a do MCG. Os fatores acêntricos calculados do MLK e MP apresentam valores distintos entre si quando se utiliza o mesmo conjunto de temperatura crítica e pressão crítica.

Tabela 4.19 – Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico calculados a partir dos grupo de contribuição propostas.

Óleo de soja			
Combinação	T_c [K]	P_c [bar]	ω [-]
C1	976,28	7,337	1,600
C2	976,28	7,337	0,020
C3	1034,22	7,337	0,739
C4	1034,22	7,337	0,222
C5	976,28	3,412	0,540
C6	976,28	3,412	1,956
C7	1034,22	3,412	0,025
C8	1034,22	3,412	2,050
C9	1851,83	7,337	0,513
C10	1851,83	7,337	1,722
C11	1851,83	3,412	0,607
C12	1851,83	3,412	2,746

Fonte: O Autor

As Figuras 4.27-4.30 apresentam os pontos de bolha para as 12 combinações apresentadas nas temperaturas de 348,15 K e 373,15 K, do sistema óleo de soja e etanol. Percebe-se que a altas composições de etanol as combinações e equação de PR+vdW apresentam uma instabilidade no modelo na qual a temperatura de bolha não converge para os valores de etanol puro. Vale ressaltar que segundo Kontogeorgis e Folas (2010), as equações cúbicas de estado associados à regra clássica de mistura de van der Waals são sensíveis às propriedades críticas dos componentes puros da mistura e podem apresentar uma instabilidade ao trabalhar em regiões de baixa pressão.

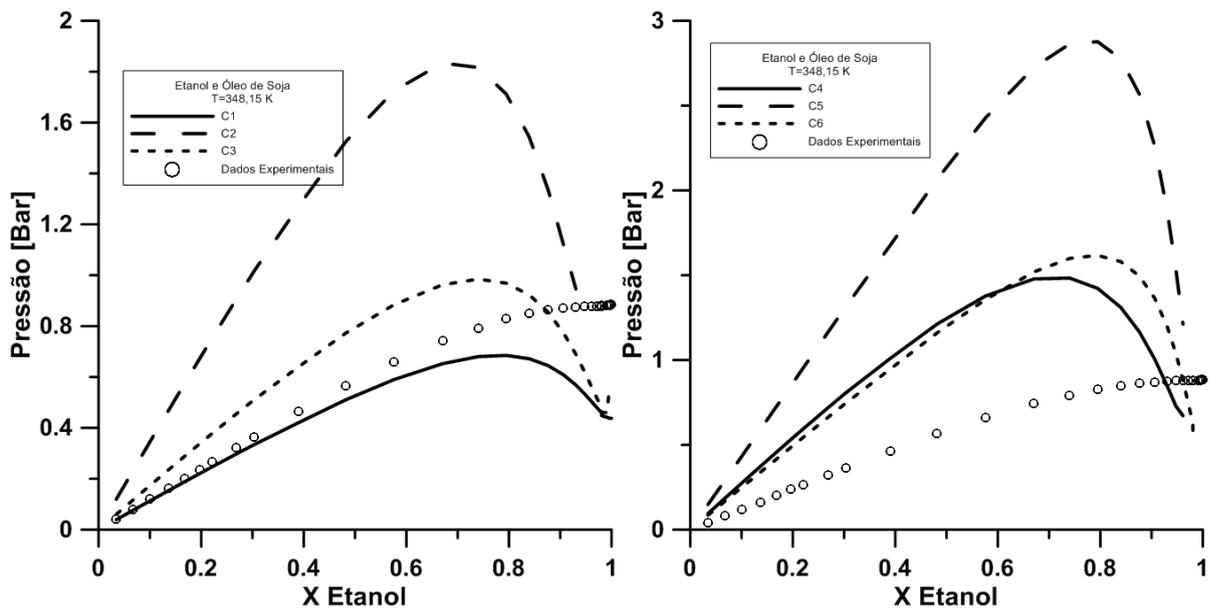


Figura 4.27 – Curva de ponto de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e etanol para a temperatura 348,15 K.

Fonte: O Autor

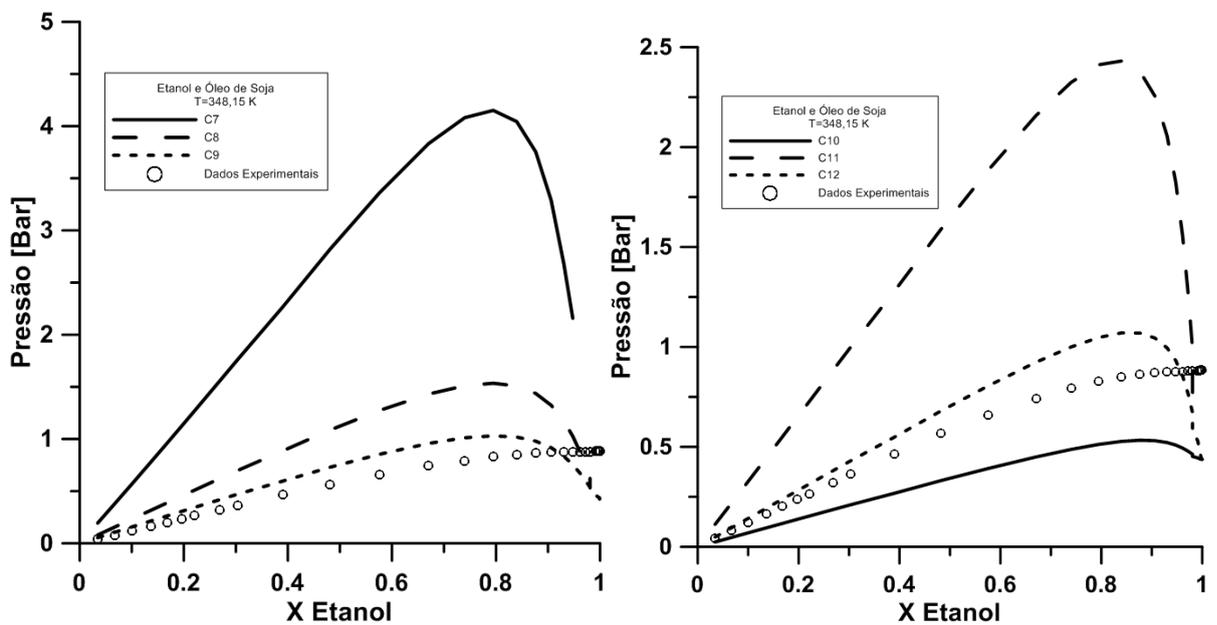


Figura 4.28 – Curva de ponto de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e etanol para a temperatura 348,15 K.

Fonte: O Autor

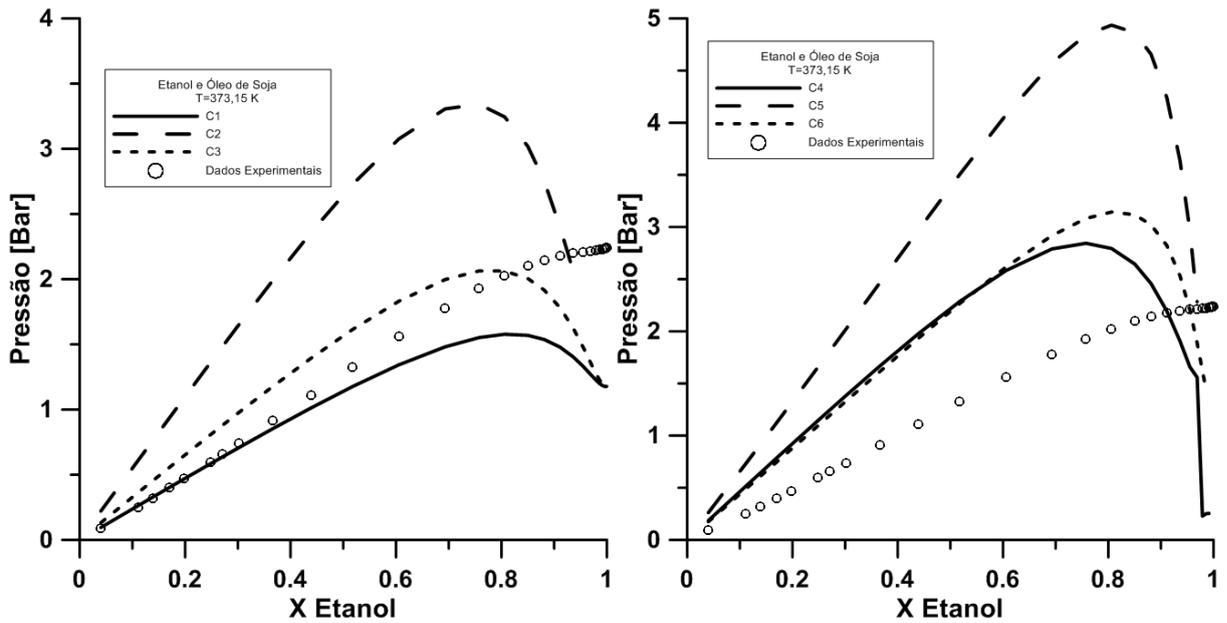


Figura 4.29 – Curva de ponto de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e etanol para a temperatura 373,15 K.

Fonte: O Autor

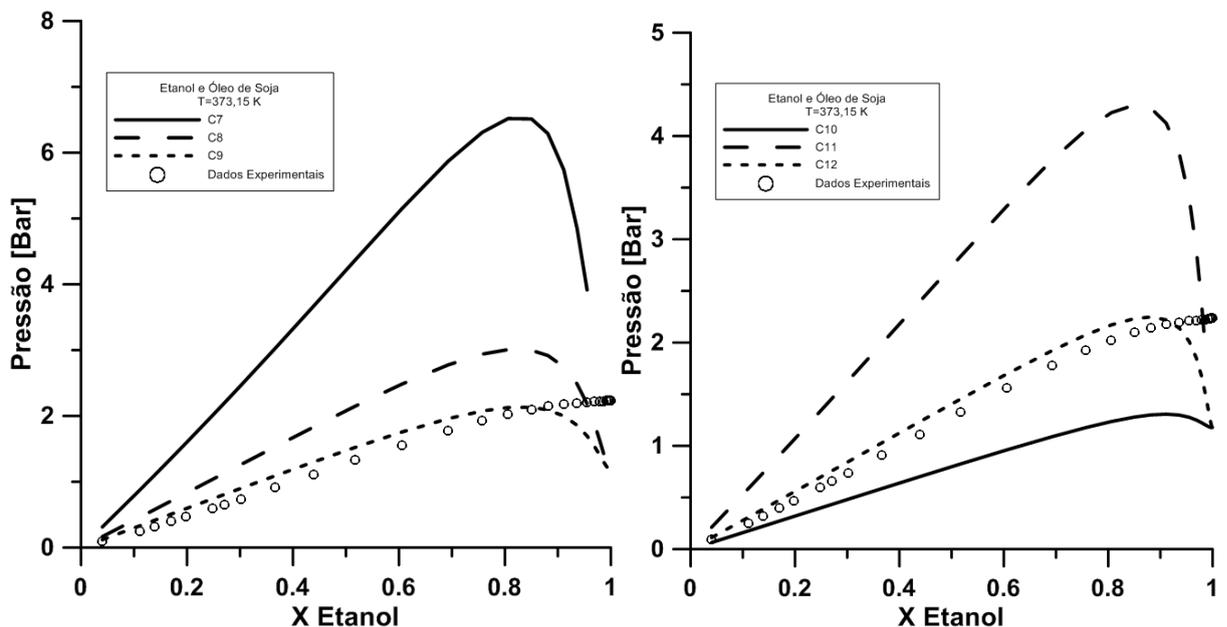


Figura 4.30 – Curva de ponto de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e etanol para a temperatura 373,15 K.

Fonte: O Autor

Nota-se a partir da Tabela 4.20 e das Figuras 4.27-4.30 que as combinações de propriedades críticas apresentaram um desvio médio relativo alto, não modelando adequadamente os dados experimentais reportados. Entre as combinações avaliadas C1, C9 e 12 apresentaram os menores valores de DMR.

Tabela 4.20 – Desvio médio relativo para as diferentes combinações do sistema óleo de soja e etanol.

T [K]	DMR(%) - Óleo de soja + etanol											
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
348,15	27,20	143,63	34,62	89,73	224,91	77,09	358,03	71,28	32,40	43,85	149,4	26,51
373,15	23,35	95,25	31,20	66,14	143,51	59,85	214,2	52,75	24,79	39,05	99,26	19,17

Fonte: O Autor

O GPEC apresentou problemas ao construir os diagramas de fases globais para as 12 combinações do sistema etanol + óleo de soja, devido à instabilidade do modelo e dos conjuntos de propriedades críticas. Somente as combinações C1 e C12 não apresentaram inconsistência ao avaliar o tipo de comportamento predito, os quais são apresentados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 – Comportamento do diagrama de fases global do sistema óleo de soja e etanol calculado pelo *software* GPEC.

Combinação	Tipo de comportamento predito	Pontos característicos	T_c [K]	P_c [bar]
C1	II + ponto azeotrópico	UCEP	446,10	16,636
		AEP1	186,03	6E-06
C12	III + ponto azeotrópico	UCEP	514,16	61,524
		AEP1	289,34	0,047

Fonte: O Autor

As Figuras 4.31-4.34 apresentam as curvas dos pontos de bolha para as 12 combinações apresentadas nas temperaturas de 348,15 K e 373,15 K, do sistema óleo de soja e metanol. Diferentemente do sistema de óleo de soja e etanol, percebe-se que mesmo com os altos desvios médios relativos, os pontos de bolhas calculados tendem a convergir para ao ponto de bolha experimental do metanol puro.

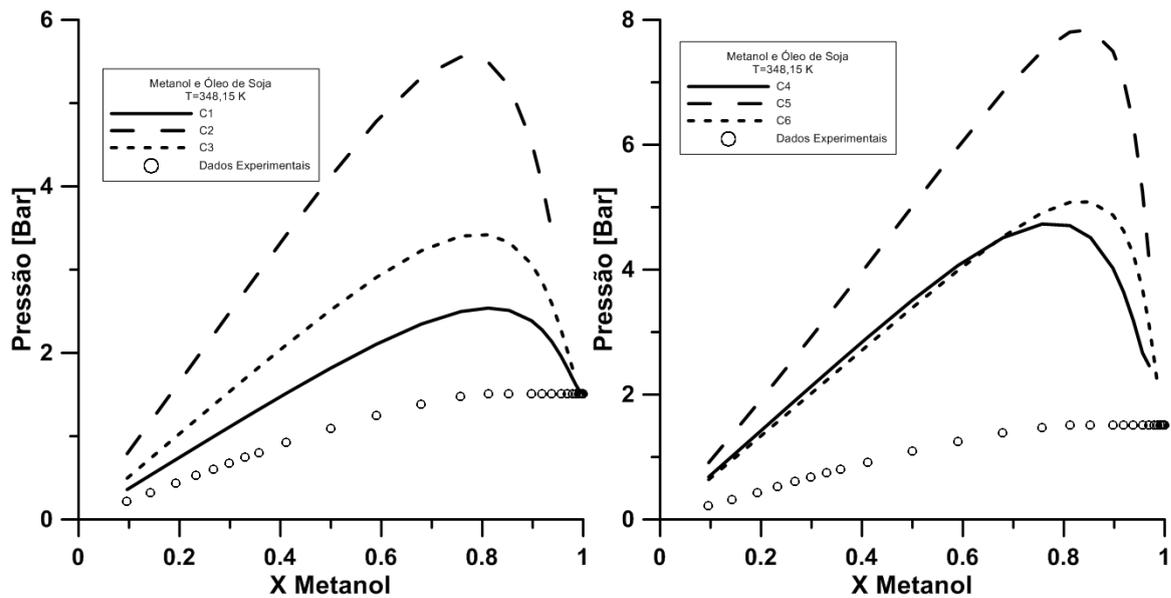


Figura 4.31 – Curva de ponto de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e metanol para a temperatura 348,15 K.

Fonte: O Autor

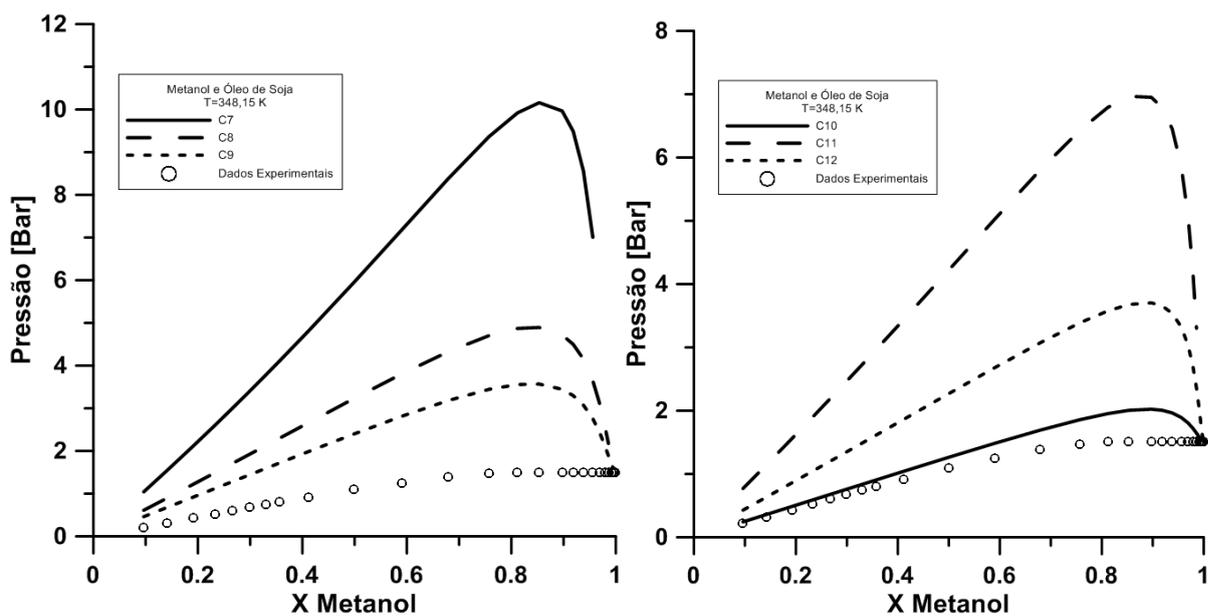


Figura 4.32 – Curva de ponto de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e metanol para a temperatura 348,15 K.

Fonte: O Autor

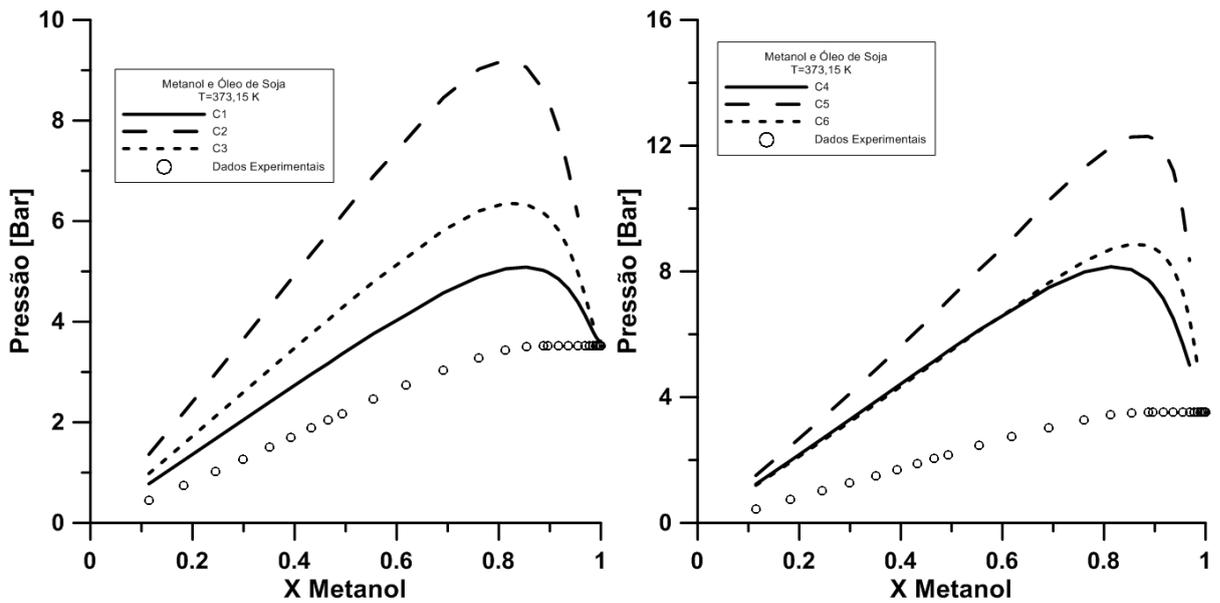


Figura 4.33 – Curva de ponto de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e metanol para a temperatura 373,15 K.

Fonte: O Autor.

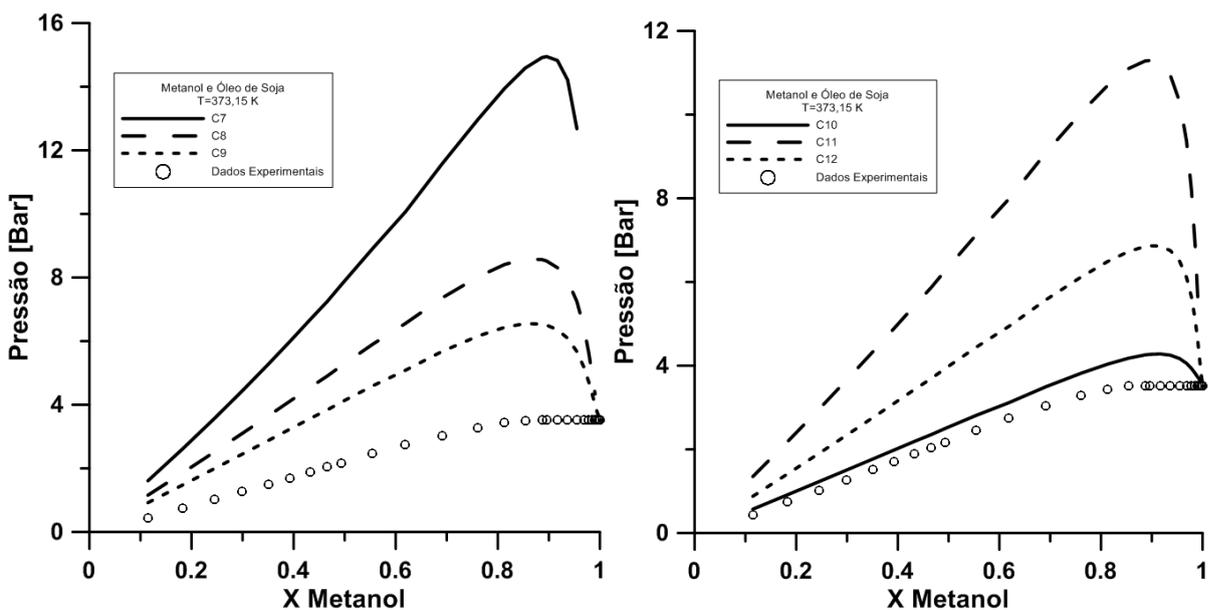


Figura 4.34 – Curva de ponto de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e metanol para a temperatura 373,15 K.

Fonte: O autor.

Todas as combinações apresentaram um desvio médio relativo alto, conforme observado na Tabela 4.22 e Figuras 4.31-4.34, entre elas, a C10 foi a que apresentou o melhor desempenho.

Tabela 4.22 – Desvio médio relativo para as diferentes combinações do sistema óleo de soja e metanol.

T [K]	DMR(%) - Óleo de soja + metanol											
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
348,15	45,20	251,71	104,76	189,97	342,64	187,28	453,16	176,71	95,61	16,10	55,08	92,56
373,15	37,36	165,81	77,23	134,12	226,31	137,43	277,38	125,93	69,68	14,73	185,41	68,65

Fonte: O autor.

Igualmente ao sistema óleo de soja + etanol, o GPEC apresentou problemas ao construir os diagramas de fases globais para as diferentes combinações de propriedades críticas. A Tabela 4.23 apresenta o tipo de diagrama de fases para as combinações C1, C10, C11 e 12.

Tabela 4.23 – Comportamento do diagrama de fases global do sistema óleo de soja e metanol calculado pelo *software* GPEC.

Combinação	Tipo de comportamento predito	Pontos característicos	T_c [K]	P_c [bar]
C1	II + ponto azeotrópico	UCEP	472,63	40,276
		AEP1	317,65	0,412
		AEP2	317,22	0,412
C10	III	UCEP	512,52	80,864
C11		UCEP	512,50	80,842
C12	III + ponto azeotrópico	UCEP	515,12	84,167
		AEP1	369,13	3,176

Fonte: O autor.

As Figuras 4.35-4.38 apresentam os pontos de bolha para as 12 combinações apresentadas nas temperaturas de 348,15 K e 373,15 K, do sistema óleo de soja e n-hexano. As combinações de propriedades críticas e a equação de PR+vdW não modelam satisfatoriamente os dados experimentais reportados, sendo que as combinações C1 as que apresentou o menor desvio médio relativo, conforme é apresentado pela Tabela 4.24. É possível notar que todos os 3 sistemas apresentaram altos valores de DMR, e que cada sistema apresentou uma combinação que a melhor representasse mesmo que de modo não aceitável.

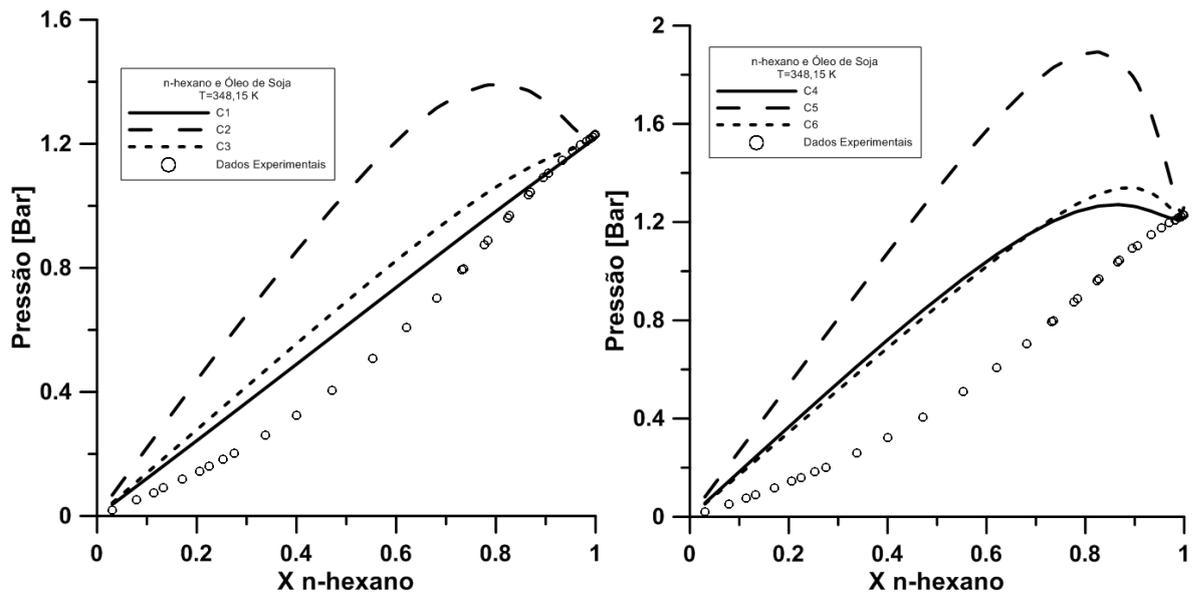


Figura 4.35 – Curva de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e n-hexano para a temperatura 348,15 K.

Fonte: O autor.

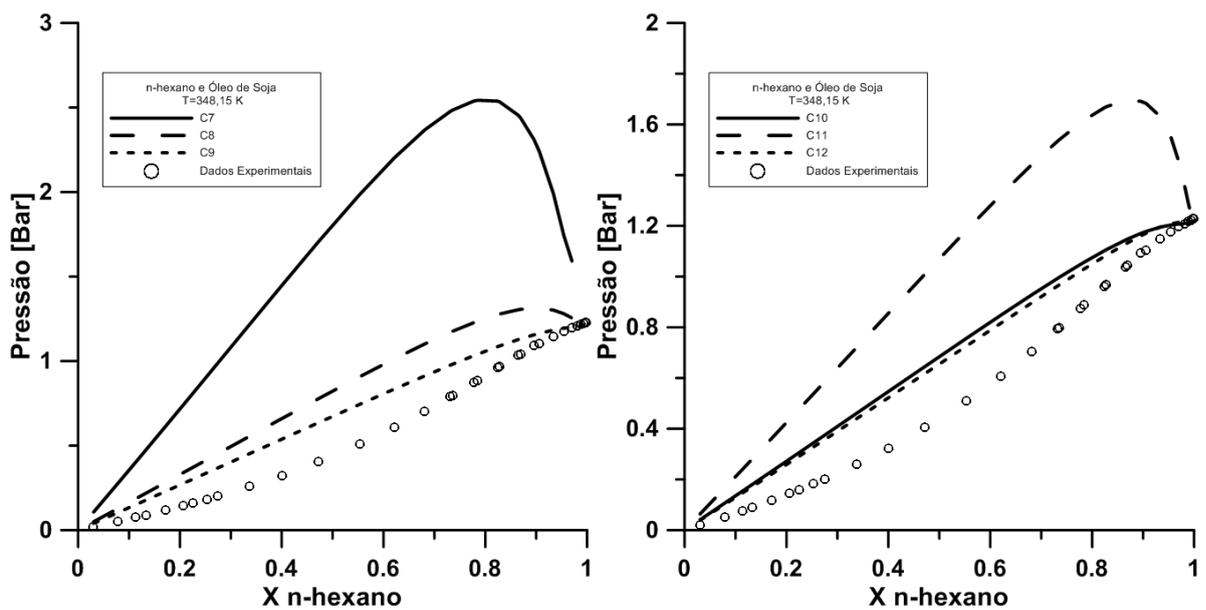


Figura 4.36 – Curva de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e n-hexano para a temperatura 348,15 K.

Fonte: O autor.

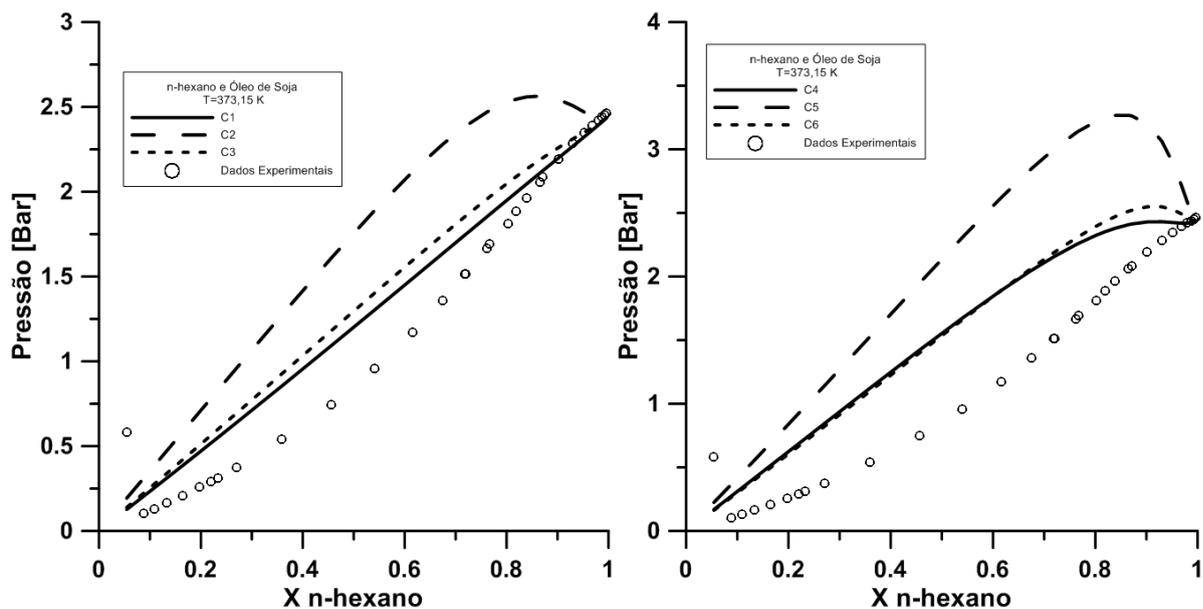


Figura 4.37 – Curva de bolha para as combinações C1,C2,C3,C4,C5,C6 para o sistema óleo de soja e n-hexano para a temperatura 373,15 K.

Fonte: O autor.

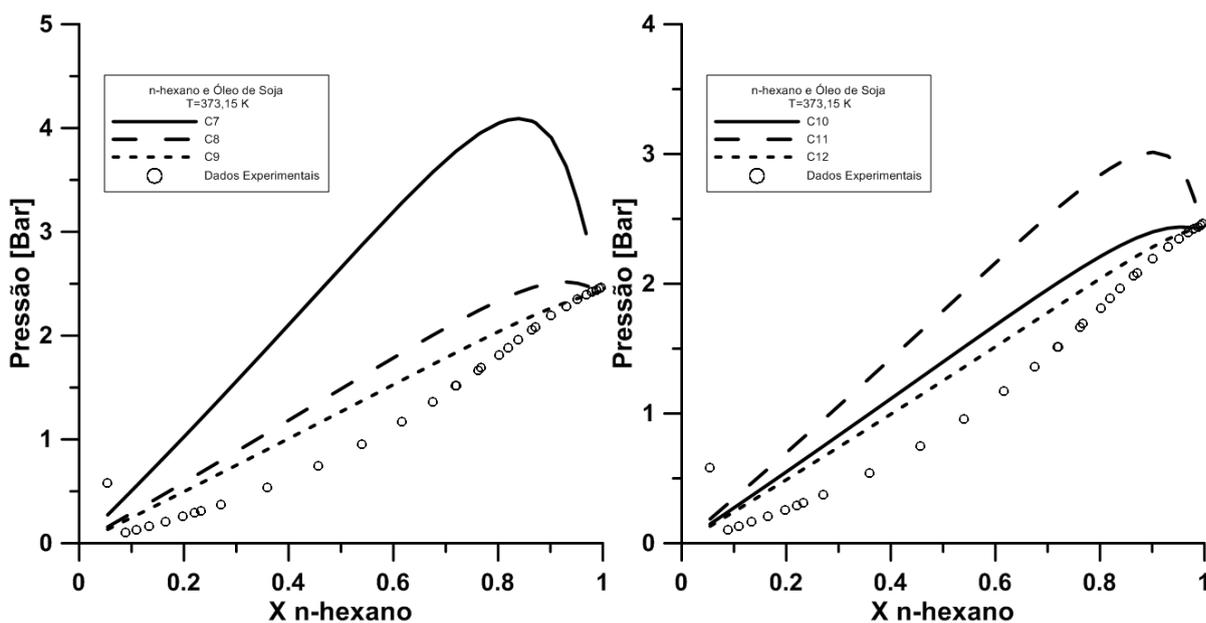


Figura 4.38 – Curva de bolha para as combinações C7,C8,C9,C10,C11,C12 para o sistema óleo de soja e n-hexano para a temperatura 373,15 K.

Fonte: O autor

Tabela 4.24 – Desvio médio relativo para as diferentes combinações do sistema óleo de soja e n-hexano.

T [K]	DMR(%) - Óleo de soja + n-hexano											
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
348,15	29,52	97,83	41,95	73,16	146,85	69,45	261,91	63,93	39,13	40,99	107,39	36,57
373,15	33,14	77,34	40,61	61,28	110,93	60,82	177,29	56,80	38,40	57,83	84,51	37,43

Fonte: O autor.

Para o sistemas óleo de soja + n-hexano, apenas as combinações C1,C2,C4 e C5 conseguiram ser preditas pelo GPEC, como mostra a Tabela 4.25. Nota-se que as combinações apresentaram o mesmo tipo comportamento porém apresentando valores de UCEP e AEP distintos. A combinação C1 foi a única no qual o GPEC conseguiu executar os cálculos para os 3 sistemas estudados, apresentando o mesmo tipo de comportamento com exceção para o sistema óleo de soja + n-hexano que não apresentou azeótropo.

Tabela 4.25 – Comportamento do diagrama de fases global do sistema óleo de soja e n-hexano calculado pelo *software* GPEC.

Combinação	Tipo de comportamento predito	Pontos característicos	T_c [K]	P_c [bar]
C1	II	UCEP	153,18	0,896
C2	II + ponto azeotrópico	UCEP	406,80	5,303
		AEP1	327,36	0,625
C4	II + ponto azeotrópico	AEP2	326,94	0,616
		UCEP	381,38	2,965
C5	II + ponto azeotrópico	AEP1	206,00	0,462
		AEP2	205,88	0,457
		UCEP	469,07	16,90
		AEP1	393,71	0,403
		AEP2	393,45	0,400

Fonte: O autor.

5. CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos, observou-se através do estudo de caso 1, que para o sistema etanol + ácido oleico a altas pressões, as três combinações de grupos de contribuições utilizadas demonstraram resultados semelhantes para o cálculo do ponto de bolha em uma determinada faixa, apresentando desvios significativos entre eles ao determinar os pontos críticos da mistura. O excesso de etanol fez com que o sistema não apresentasse grandes mudanças no ponto de bolha ao longo do grau de avanço da reação, enquanto que para a fração molar de etanol o sistema apresentou uma mudança significativa.

Para os sistemas contendo biodiesel + álcool, estudo de caso 2, houve um baixo desvio médio relativo, de até 4,9%, entre os pontos experimentais e o calculado, sendo que esse desvio foi minimizado através dos parâmetros de interação binária, para até 1,51%. A regra de regra de mistura Lorentz-Bethelot juntamente com a equação cúbica de Peng Robinson e a regra clássica de mistura de van der Waals apresentaram um bom desempenho para modelar esses sistemas estudados.

Verificou-se, através do estudo de caso 3, um bom desempenho da combinação dos métodos de contribuição de grupo de Marrero Gani, Joback Reid e a regra de Pitzer para determinar respectivamente a temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico dos ésteres etílicos. A equação de Peng Robinson e a regra clássica de mistura de van der Waals utilizadas para descrever os sistemas contendo éster etílico + álcool a condições subatmosféricas estudados apresentaram um desvio médio relativo baixo, de até 3%.

Entretanto, no estudo de caso 4, os resultados dos sistemas envolvendo óleo de soja não foram tão satisfatórios, a mesma combinação de parâmetros apresentou um desempenho diferente para cada sistema. O GPEC não conseguiu determinar o tipo de comportamento predito, para todos os sistemas, pela classificação de Van Koneyenburg e Scott para todas as combinações de parâmetros, com exceção de C1.O sistema óleo de sola + etanol apresentou instabilidade ao calcular os pontos de bolhas próximos à região com maior concentração de etanol, não convergindo para o ponto de bolha do etanol puro, enquanto que para os demais sistemas conseguiram convergir nas mesmas condições.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para os futuros trabalhos, sugere-se que sejam feitos estudos experimentais que investiguem equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol + ácido oleico para as razões molares 2:1, 6:10, 10:1 e 14:1 de álcool:ácido para comparar os dados experimentais reportados na literatura e confirmar o comportamento evidenciado na presente dissertação. Além disso, sugere-se que seja avaliado experimentalmente o comportamento do equilíbrio de fases dos sistemas óleo de soja + etanol, óleo de soja + metanol e óleo de soja + n-hexano com o objetivo de evidenciar o tipo de comportamento predito pela classificação de Van Koneyenburg para correlacionar com os combinações de parâmetros utilizadas na presente dissertação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKISAWA SILVA, L. Y. et al. Vapor–liquid equilibrium of fatty acid ethyl esters determined using DSC. **Thermochimica Acta**, v. 512, n. 1–2, p. 178–182, jan. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.10.002>

ANITESCU, G.; DESHPANDE, A.; TAVLARIDES, L. L. Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 1391–1399, mar. 2008. <https://doi.org/10.1021/ef700727p>

ANP, *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*. <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 29/04/2018.

ARAÚJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A. Improving phase equilibrium calculation with the Peng–Robinson EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO₂ systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 169, n. 1, p. 49–64, 3 mar. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00307-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00307-1)

ARAÚJO, O. A. S. et al. Phase behaviour measurements for the system (carbon dioxide+biodiesel+ethanol) at high pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 412–419, abr. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.11.029>

ARVELOS, S. et al. Evaluation of different contribution methods over the performance of Peng–Robinson and CPA equation of state in the correlation of VLE of triglycerides, fatty esters and glycerol+CO₂ and alcohol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 362, p. 136–146, jan. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.040>

ARVELOS, S. **Avaliação de métodos de contribuição de grupos sobre o desempenho da equação de Peng-Robinson na avaliação do equilíbrio químico e de fases envolvendo triglicerídeos, ésteres e glicerol**. 2014. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, jun. 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>

BARROS, K. S. **Modelagem do ponto crítico de misturas multicomponentes presentes na produção de biodiesel**. 2016. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

BELTING, P. C. et al. Measurement, correlation and prediction of isothermal vapor–liquid equilibria of different systems containing vegetable oils. **Fluid Phase Equilibria**, v. 395, p. 15–25, jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.03.009>

BERTAKIS, E. et al. Measurement and thermodynamic modeling of solid–liquid–gas equilibrium of some organic compounds in the presence of CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 41, n. 2, p. 238–245, jun. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.10.003>

BHARATH, R. et al. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 50, n. 3, p. 315–327, out. 1989. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80298-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80298-5)

BHARATH, R. et al. Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 81, p. 307–320, dez. 1992. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85159-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)85159-6)

BHARATH, R. et al. Phase equilibria of supercritical CO₂ - fatty oil component binary systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 83, p. 183–192, fev. 1993. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)87021-R](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87021-R)

BONDI, A., **Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses**, New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1968. 502 p.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, n. 2, p. 227–236, fev. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.08.011>

COELHO, R. et al. (Vapor+liquid) equilibrium for the binary systems {water+glycerol} and {ethanol+glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 12, p. 1870–1876, dez. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.06.016>

CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **AIChE Journal**, v. 40, n. 10, p. 1697–1710, out. 1994. <https://doi.org/10.1002/aic.690401011>

ESPINOSA, S.; BOTTINI, S. B.; BRIGNOLE, E. A. Process analysis and phase equilibria for the removal of chemicals from fatty oils using near-critical solvents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 8, p. 3024–3033, ago. 2000. <https://doi.org/10.1021/ie000014d>

FANG, T. et al. Phase equilibria for the mixtures of supercritical methanol+C18 methyl esters and supercritical methanol+ α -tocopherol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 2, p. 140–146, dez. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.07.020>

FERREIRA-PINTO, L. et al. Vapor–liquid equilibrium of carbon dioxide + ethyl acetate + oleic acid mixtures at high pressures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n. 9, p. 2855–2860, 14 set. 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00163>

GLIŠIĆ, S. et al. Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 1, p. 13–27, jan. 2007. <https://doi.org/10.2298/JSC0701013G>

GLIŠIĆ, S. B.; SKALA, D. U. Phase transition at subcritical and supercritical conditions of triglycerides methanolysis. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, n. 1, p. 71–80, jul. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.03.005>

GOMES, T.L.C. et al. Esterificação metílica do ácido oleico utilizando catalizado heterogêneos ácidos. **Ciência**, v. 10, p. 145–149, abr. 2018.

GONZALEZ, S. L. **Produção contínua de biodiesel por transesterificação de óleo do fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e óleo de fritura em metanol e etanol supercrítico**. 2012. 251 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

GRABOSKI, M. S.; DAUBERT, T. E. A modified soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1. Hydrocarbon systems. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 17, n. 4, p. 443–448, out. 1978. <https://doi.org/10.1021/i260068a009>

GRABOSKI, M. S.; DAUBERT, T. E. A modified soave equation of state for phase equilibrium calculations. 2. Systems containing CO₂, H₂S, N₂, and CO. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 17, n. 4, p. 448–454, out. 1978. <https://doi.org/10.1021/i260068a010>

GUO, Y. et al. Volatility of blended fuel of biodiesel and ethanol. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 2, p. 1188–1192, mar. 2007. <https://doi.org/10.1021/ef0605807>

GUO, Y. et al. Study on volatility and flash point of the pseudo-binary mixtures of sunflowerseed-based biodiesel+ethanol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 625–629, 15 ago. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.015>

HONG, S.-A. et al. Phase equilibria of palm oil, palm kernel oil, and oleic acid+supercritical carbon dioxide and modeling using Peng–Robinson EOS. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 859–865, set. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.03.009>

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. **Chemical Engineering Communications**, v. 57, n. 1–6, p. 233–243, jul. 1987. <https://doi.org/10.1021/ie9600203>

KONTOGEORGIS, G. M. et al. An equation of state for associating fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 11, p. 4310–4318, jan. 1996. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.023>

KONTOGEORGIS, G. M.; ECONOMOU, I. G. Equations of state: From the ideas of van der Waals to association theories. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 2, p. 421–437, dez. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.023>

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic Models for Industrial Applications**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470747537>

LANZA, M. et al. Phase behavior of castor oil in compressed propane and n-butane. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, n. 2, p. 215–221, jun. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.11.017>

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. **AIChE Journal**, v. 21, n. 3, p. 510–527, maio 1975. <https://doi.org/10.1002/aic.690210313>

LIM, C. S.; MANAN, Z. A.; SARMIDI, M. R. Simulation modeling of the phase behavior of palm oil-supercritical carbon dioxide. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 11, p. 1147–1156, nov. 2003. <https://doi.org/10.1007/s11746-003-0834-6>

LYNDERSEN, A. L. **Estimation of critical properties of organic compounds by the method of group contribution**. Madison, WI: University of Wisconsin Coil, 1955.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 183–184, p. 183–208, jul. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00431-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00431-9)

MEHER, L.; VIDYASAGAR, D.; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, jun. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>

MEISNNER, H. P. Critical constants from parachor and molar refraction. **Chem. Eng. Prog.**, v. 45: p. 149-153, 1949.

- MICHELSEN, M. L. A simple method for calculation of approximate phase boundaries. **Fluid Phase Equilibria**, v. 98, p. 1–11, jul. 1994. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)80104-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)80104-5)
- MIRANDA, A. C. et al. Analysis of the costs and logistics of biodiesel production from used cooking oil in the metropolitan region of Campinas (Brazil). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 373–379, maio 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.028>
- MORAES CALVALCANTE, P. M. et al. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. **Educación Química**, v. 26, n. 4, p. 319–329, out. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2015.07.003>
- MUIRBROOK, N. K.; PRAUSNITZ, J. M. Multicomponent vapor-liquid equilibria at high pressures: Part I. Experimental study of the nitrogen—oxygen—carbon dioxide system at 0°C. **AIChE Journal**, v. 11, n. 6, p. 1092–1096, nov. 1965. <https://doi.org/10.1002/aic.690110624>
- NANNOOLAL, Y.; RAREY, J.; RAMJUGERNATH, D. Estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 252, n. 1–2, p. 1–27, mar. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.11.014>
- NDIAYE, P. M. et al. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, n. 1, p. 29–37, fev. 2006a. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.08.002>
- NDIAYE, P. M. et al. Phase behavior of olive and soybean oils in compressed propane and n-butane. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 3, p. 405–415, set. 2006b. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322006000300014>
- NEJAD, A. S.; ZAHEDI, A. R. Optimization of biodiesel production as a clean fuel for thermal power plants using renewable energy source. **Renewable Energy**, v. 119, p. 365–374, abr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.087>
- NIKITIN, E. D.; POPOV, A. P. Vapor–liquid critical point measurements of fifteen compounds by the pulse-heating method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 380, p. 11–17, out. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.07.038>

NIKITIN, E. D.; POPOV, A. P. Vapour–liquid critical properties of components of biodiesel. 1. Methyl esters of n-alkanoic acids. **Fuel**, v. 153, p. 634–639, 1 ago. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.060>

NIKITIN, E. D.; POPOV, A. P. Vapour–liquid critical properties of components of biodiesel. 3. Methyl esters of linoleic, linolenic, and erucic acids. **Fuel**, v. 176, p. 130–134, jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.073>

NGUYEN, H. et al. Liquid lipase-catalyzed esterification of oleic acid with methanol for biodiesel production in the presence of superabsorbent polymer: Optimization by using response surface methodology. **Energies**, v. 11, n. 5, p. 1085, abr. 2018. <https://doi.org/10.3390/en11051085>

OLIVEIRA, M. B. et al. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, n. 1–2, p. 22–29, jun. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.03.011>

OLIVEIRA, M. B. et al. Phase equilibria of ester + alcohol systems and their description with the cubic-plus-association equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 7, p. 3452–3458, 7 abr. 2010. <https://doi.org/10.1021/ie901470s>

OLIVEIRA, M. B.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Prediction of near and supercritical fatty acid ester+alcohol systems with the CPA EoS. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 52, n. 3, p. 241–248, abr. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.01.014>

ORBAY, H.; SANDLER, S. I. **Modeling vapor-liquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules**. New York, NY: Cambridge University Press, 1998.

PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; REID, R. C. New mixing rule for cubic equations of state for highly polar, asymmetric systems. In: CHAO, K. C.; ROBINSON, R. L. **Equations of State**. Washington, DC: American Chemical Society, 1986. cap. 28, p. 571–582. <https://doi.org/10.1021/bk-1986-0300.ch028>

PINTO, L. F. et al. Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (CO₂+biodiesel+methanol) at high pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 44, n. 1, p. 57–65, jan. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.07.019>

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria**, 3. ed. Saddle River, N.M: Prentice Hall Upper, 1999.

RADE, L. L. et al. Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid. **Renewable Energy**, v. 115, p. 208–216, Aug. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.08.035>

REKHA, V. V. et al. A simple, efficient, green, cost effective and chemoselective process for the esterification of carboxylic acids. **Organic Process Research & Development**, v. 13, n. 4, p. 769–773, 17 jul. 2009. <https://doi.org/10.1021/op900096y>

ROSSO COMIM, S. R. et al. Phase equilibrium measurements and modelling of ternary system (carbon dioxide+ethanol+palmitic acid). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 3, p. 348–354, mar. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.09.004>

ROWLEY, R. L. et al. DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties. Desing Institute for Physical Properties, **AIChE**, New York, 2003.

SALES-CRUZ, M. et al. Predicting critical properties, density and viscosity of fatty acids, triacylglycerols. In: 20th EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING – ESCAPE 20.

SHIMOYAMA, Y. et al. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for methanol+methyl laurate and methanol+methyl myristate systems near critical temperature of methanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 257, n. 2, p. 217–222, ago. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.01.034>

SHIMOYAMA, Y. et al. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for ethanol+ethyl laurate and ethanol+ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 264, n. 1–2, p. 228–234, mar. 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.11.014>

SHU, Q. et al. Preparation, characterization and application of a novel solid Brønsted acid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}^{3+}/\text{C}$ for biodiesel production via esterification of oleic acid and methanol. **Renewable Energy**, v. 119, p. 253–261, dec. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.013>

SOETIKNO, D. et al. Critical point analysis of phase envelope diagram. In: 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCE, 2012. **AIP Conf. Proc.**, v. 1589, p. 492–495, aug. 2014.

STRYJEK, R.; VERA, J. H. An improved cubic equation of state. In: CHAO, K. C.; ROBINSON, R. L. **Equations of State**. Washington, DC: American Chemical Society, 1986. cap. 27, p. 560–570. <https://doi.org/10.1021/bk-1986-0300.ch027>

TABATABAIE, S. M. H.; TAHAMI, H.; MURTHY, G. S. A regional life cycle assessment and economic analysis of camelina biodiesel production in the Pacific Northwestern US. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 2389–2400, jan. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.172>

TRENTIN, C. M. **Estudo da cinética de transesterificação não-catalítica de óleo de soja com co-solvente em reator micro tubo**. 2010. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai, Urechim, 2014.

TSONOPOULOS, C.; HEIDMAN, J. L. High-pressure vapor-liquid with cubic equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 29, p. 391–414, 1986. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)85039-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)85039-7)

VENERAL, J. G. et al. Thermophysical properties of biodiesel and related systems: Low-pressure vapor+liquid equilibrium of methyl/ethyl soybean biodiesel. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 64, p. 65–70, set. 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.001>

VAN NESS, H. C.; BYER, S. M.; GIBBS, R. E. Vapor-liquid equilibrium: Part I. An appraisal of data reduction methods. **AIChE Journal**, v. 19, n. 2, p. 238–244, mar. 1973.

<https://doi.org/10.1002/aic.690190206>

WICHTERLE, I.; KOBAYASHI, R. Vapor-liquid equilibrium of methane-ethane system at low temperatures and high pressures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 17, n. 1, p. 9–12, jan. 1972. <https://doi.org/10.1021/jc60052a022>

YAU, J.-S. et al. Solubilities of carbon dioxide in carboxylic acids under high pressures. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 25, n. 5, p. 544–548, 1992.

<https://doi.org/10.1252/jcej.25.544>

ZOU, M.; LIM, S. B.; RIZVI, S. S. H.; ZOWLLEG, J. A. In *Supercritical Fluid Science and Technology*; Johnston, K. P.; Penninger, J. L. M., Eds.; **ACS Symposium Series 406**; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; p. 98-110. Wu, A. H.; Stammen. 1889.

<https://doi.org/10.1021/bk-1989-0406.ch008>

ZOU, M. et al. Fluid-liquid phase equilibria of fatty acids and fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 3, n. 1, p. 23–28, mar. 1990.

[https://doi.org/10.1016/0896-8446\(90\)90046-O](https://doi.org/10.1016/0896-8446(90)90046-O)

ANEXO I

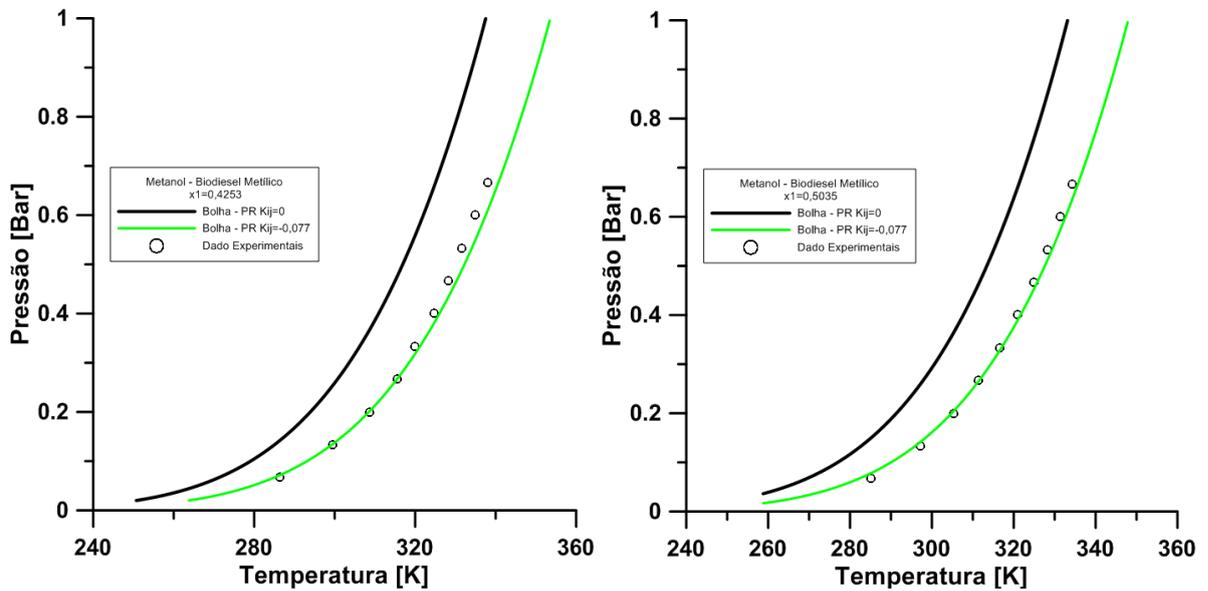


Figura AI.1. – Curva de Bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1 = 0,4253$ e $x_1 = 0,5035$.

Fonte: O Autor

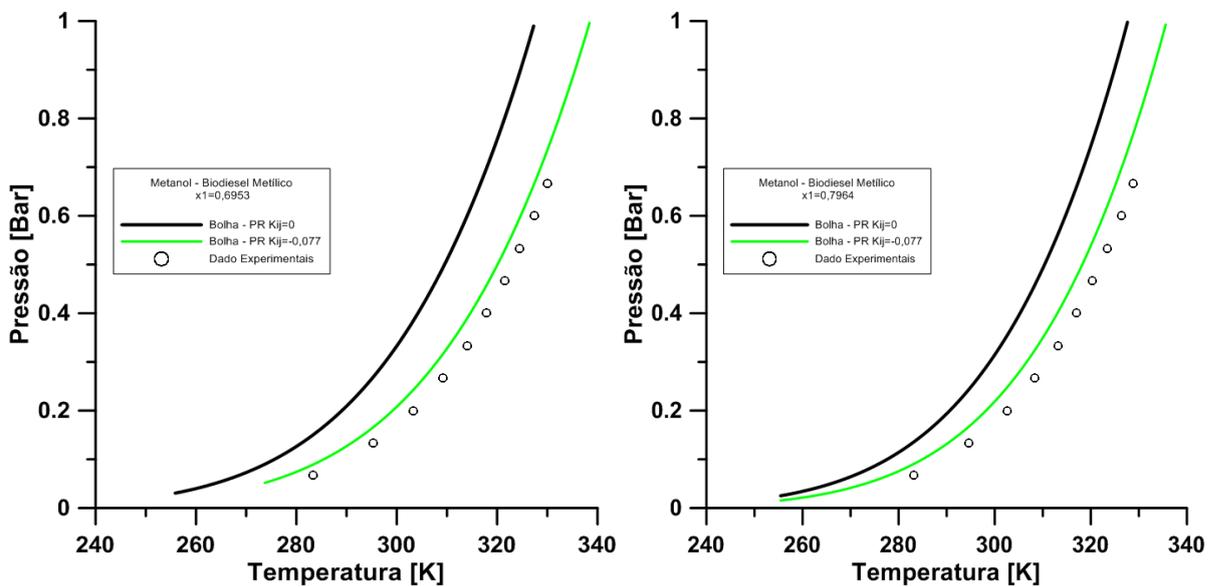


Figura AI.2. – Curva de Bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1 = 0,6953$ e $x_1 = 0,7694$.

Fonte: O Autor

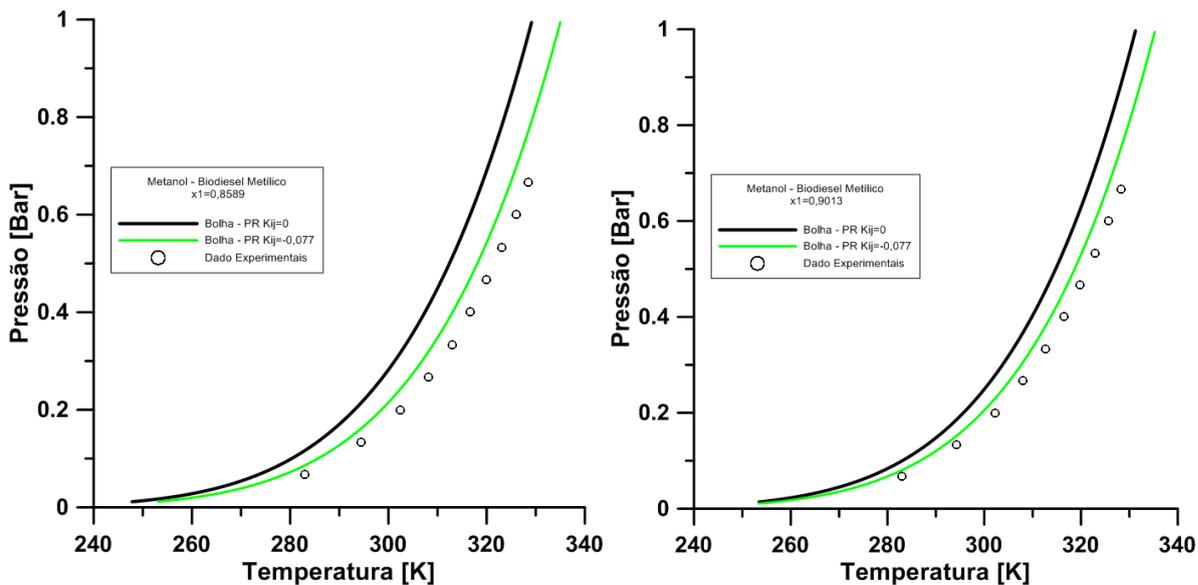


Figura AI.3. – Curva de Bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,8589$ e $x_1=0,9013$.

Fonte: O Autor

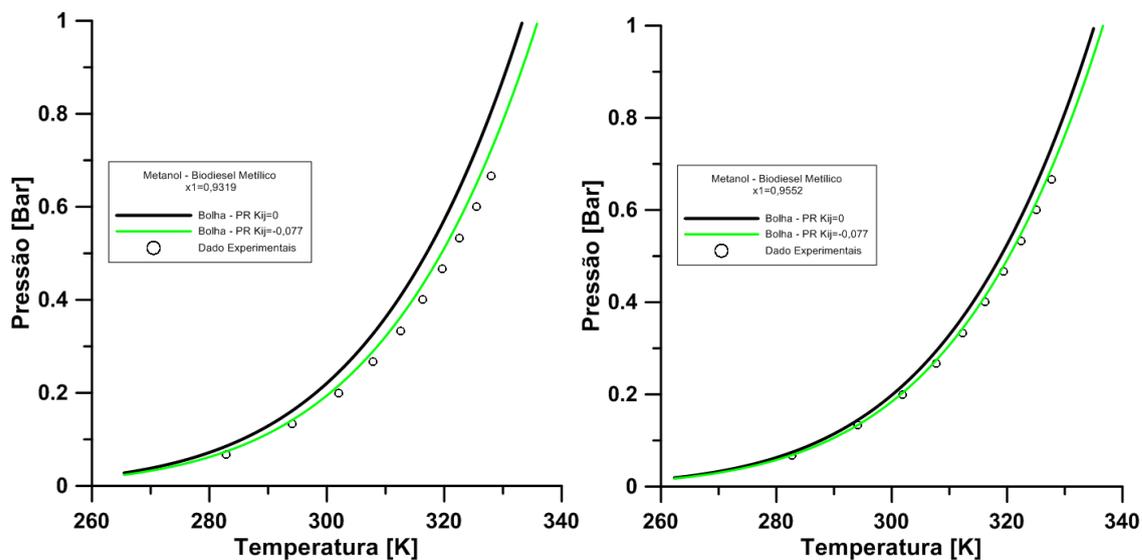


Figura AI.4. – Curva de Bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,9319$ e $x_1=0,9552$.

Fonte: O Autor

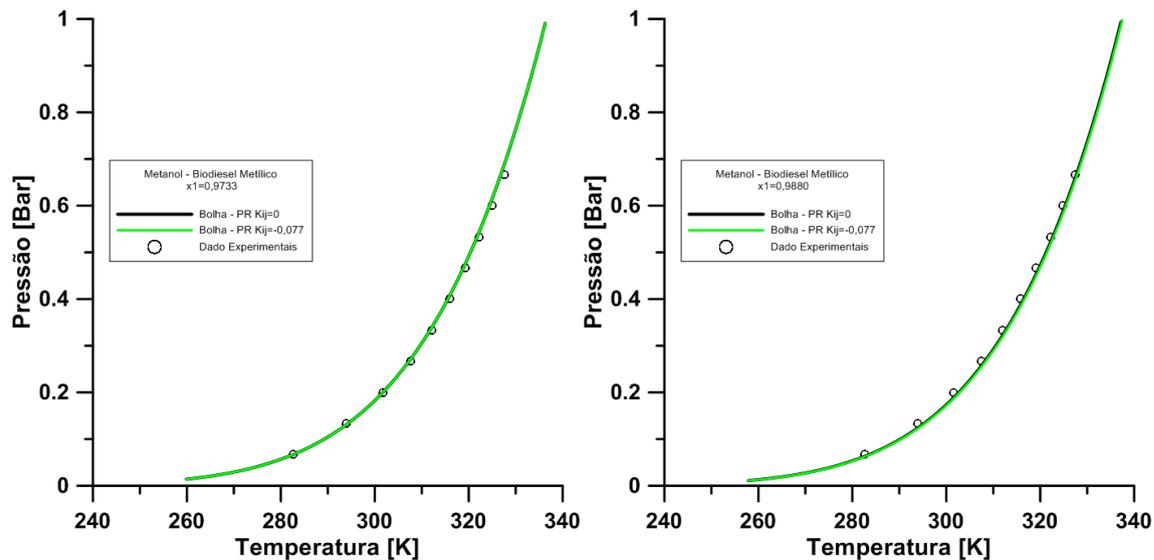


Figura AI.5. – Curva de Bolha para os sistemas metanol e biodiesel metílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,9733$ e $x_1=0,9880$.

Fonte: O Autor

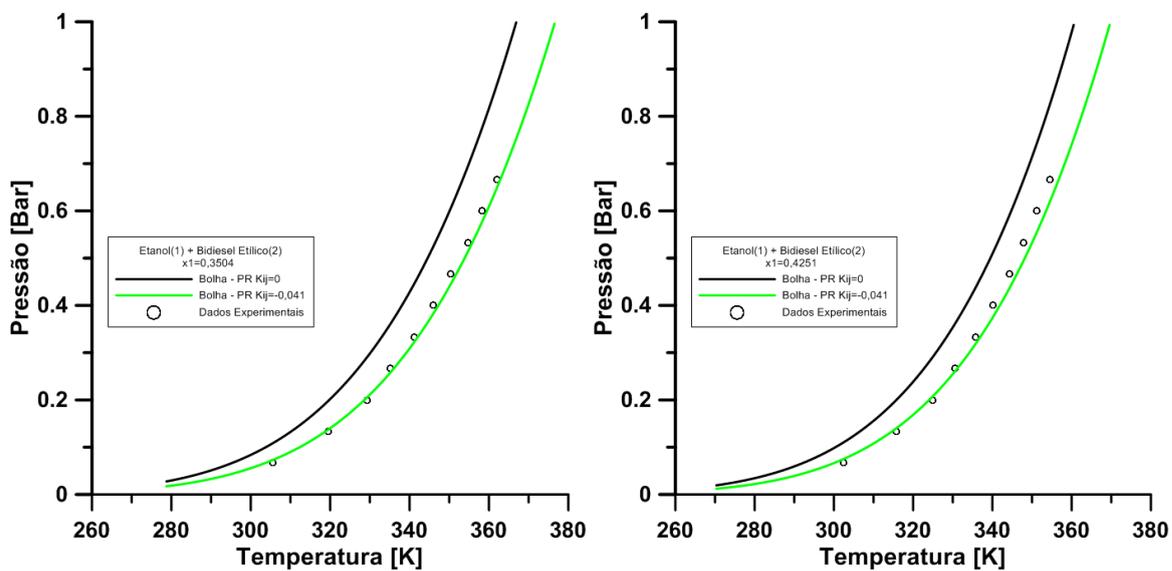


Figura AI.6. – Curva de Bolha para os sistemas etanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,3504$ e $x_1=0,4251$.

Fonte: O Autor

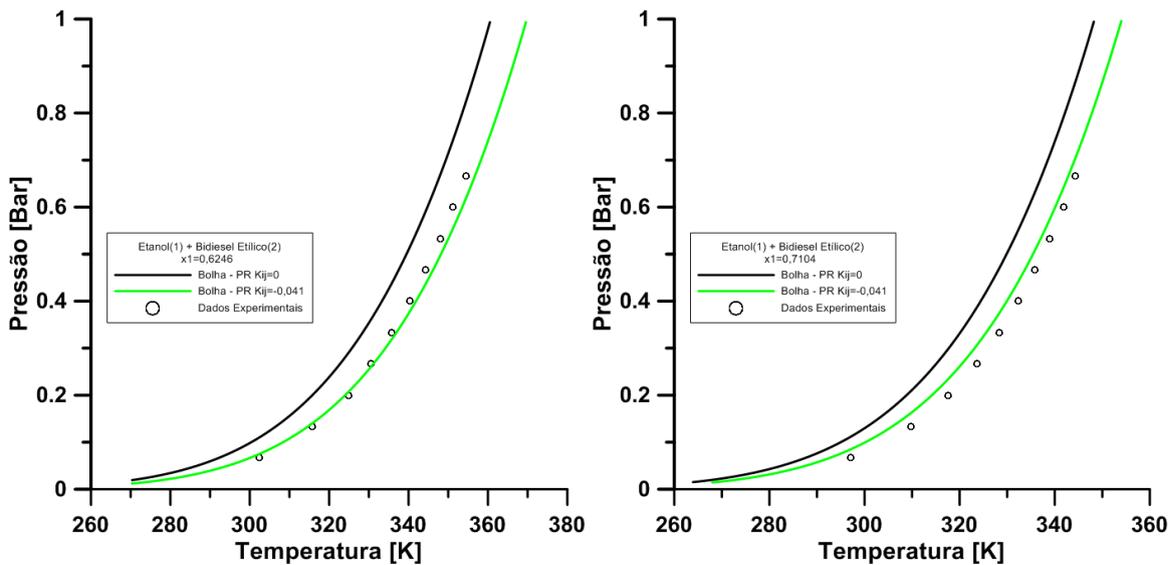


Figura AI.7. – Curva de Bolha para os sistemas etanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,6246$ e $x_1=0,7104$.

Fonte: O Autor

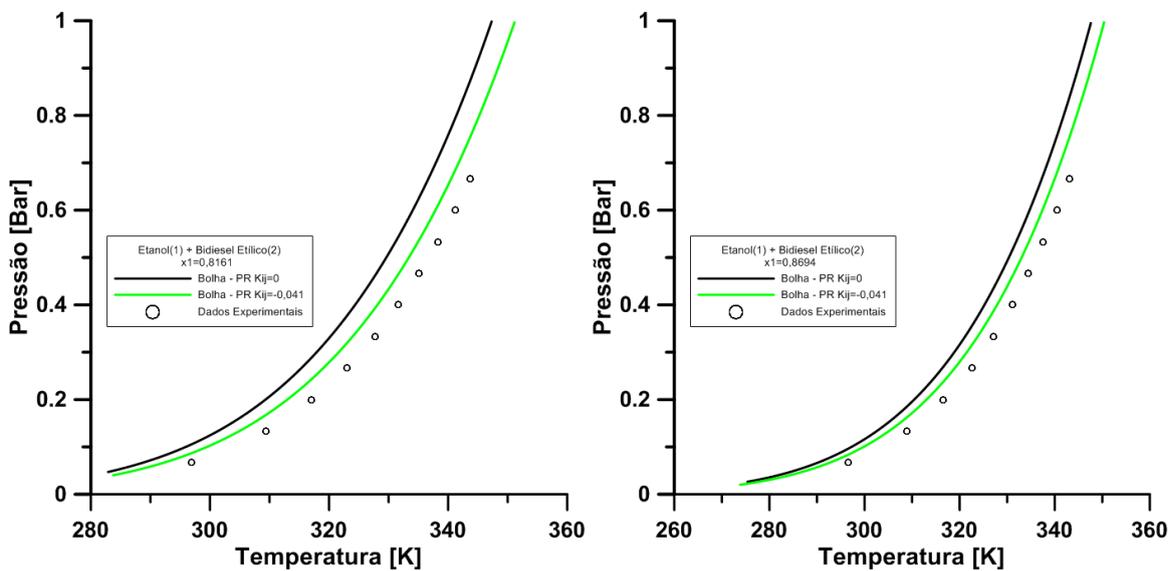


Figura AI.8. – Curva de Bolha para os sistemas etanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,8161$ e $x_1=0,8694$.

Fonte: O Autor

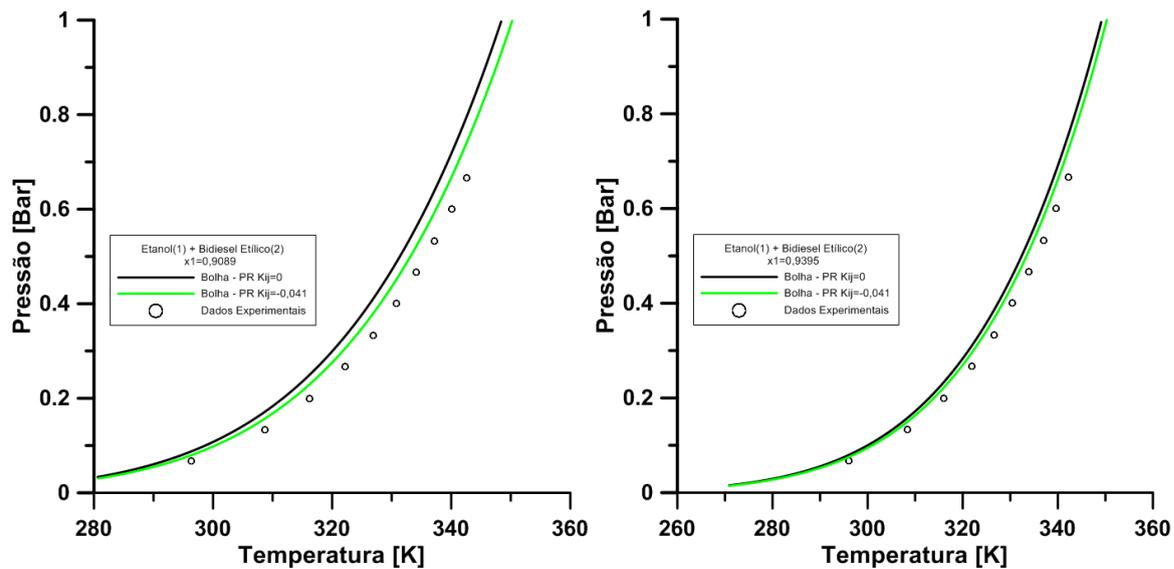


Figura AI.9. – Curva de Bolha para os sistemas etanol e biodiesel etílico de soja com e sem ajuste de interação binária para as composições $x_1=0,9089$ e $x_1=0,9395$.

Fonte: O Autor

ANEXO II

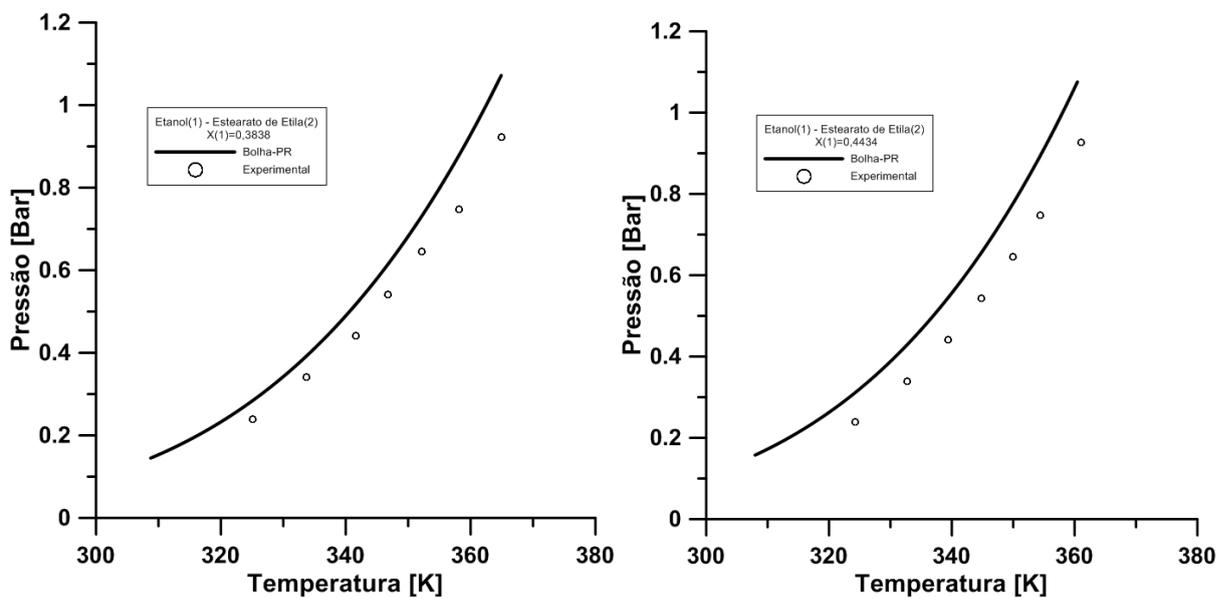


Figura AII.1. – Curva de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1=0,3838$ e $x_1=0,4434$.

Fonte: O Autor.

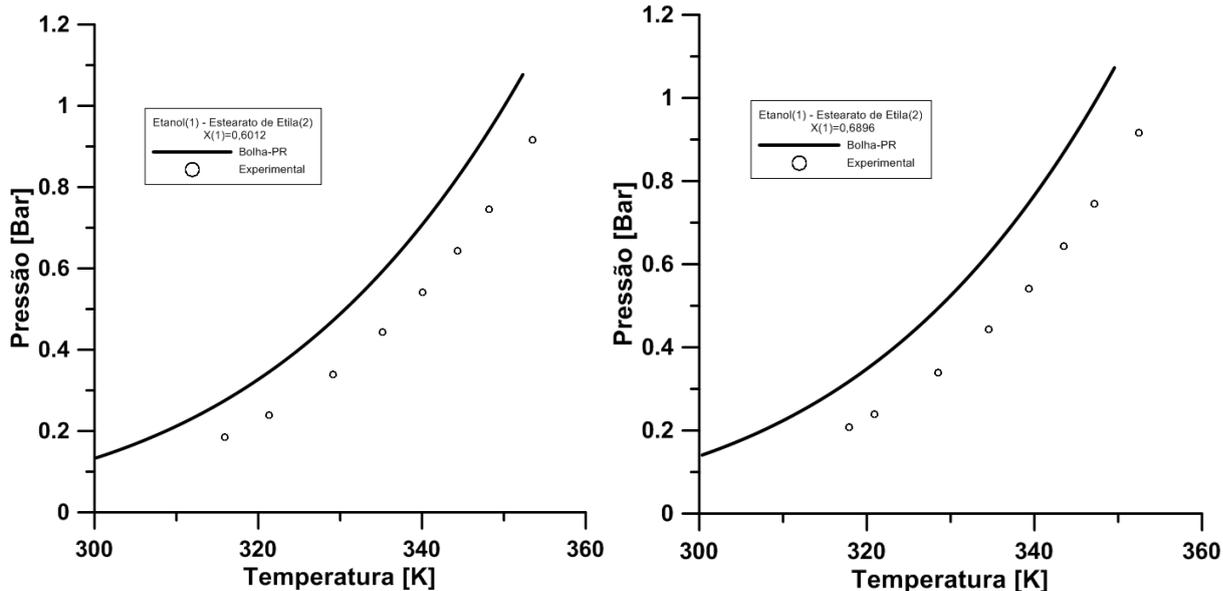


Figura AII.2. – Curva de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1 = 0,6012$ e $x_1 = 0,6896$.

Fonte: O Autor.

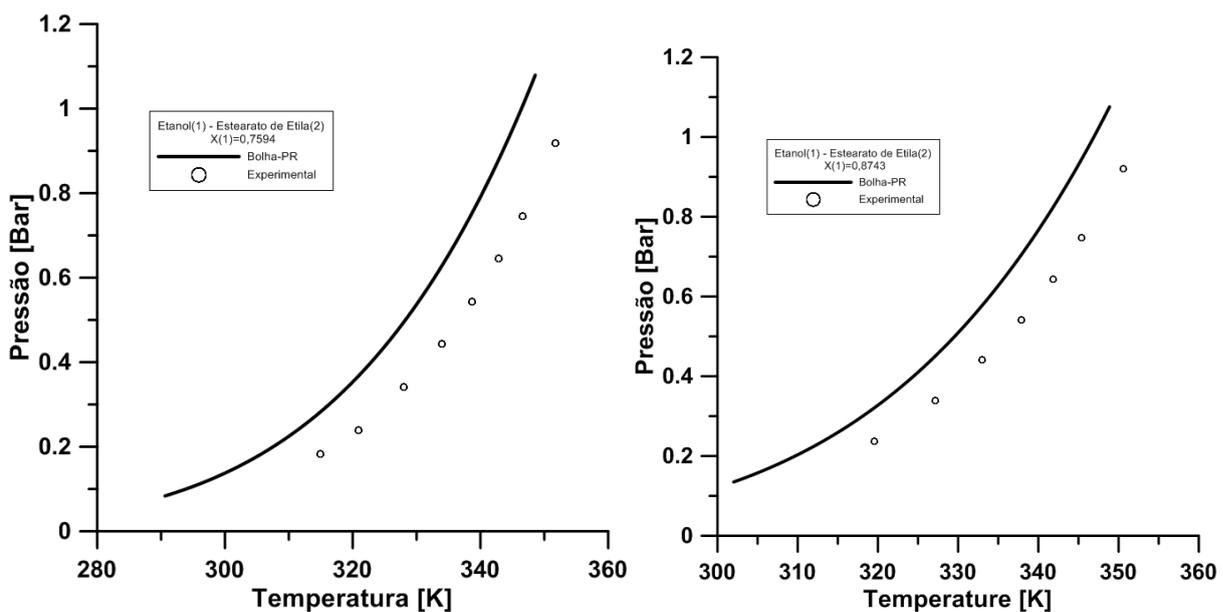


Figura AII.3. – Curva de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1 = 0,7594$ e $x_1 = 0,8743$.

Fonte: O Autor.

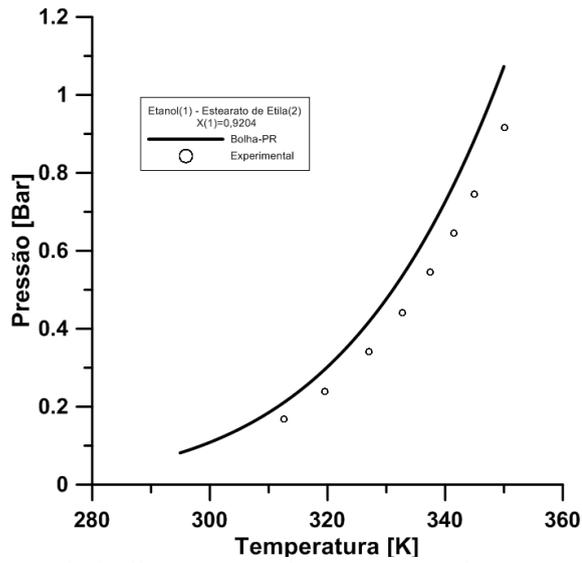


Figura AII.4. – Curva de bolha para os sistemas etanol e estearato de etila para as composições $x_1 = 0,9541$.

Fonte: O Autor.

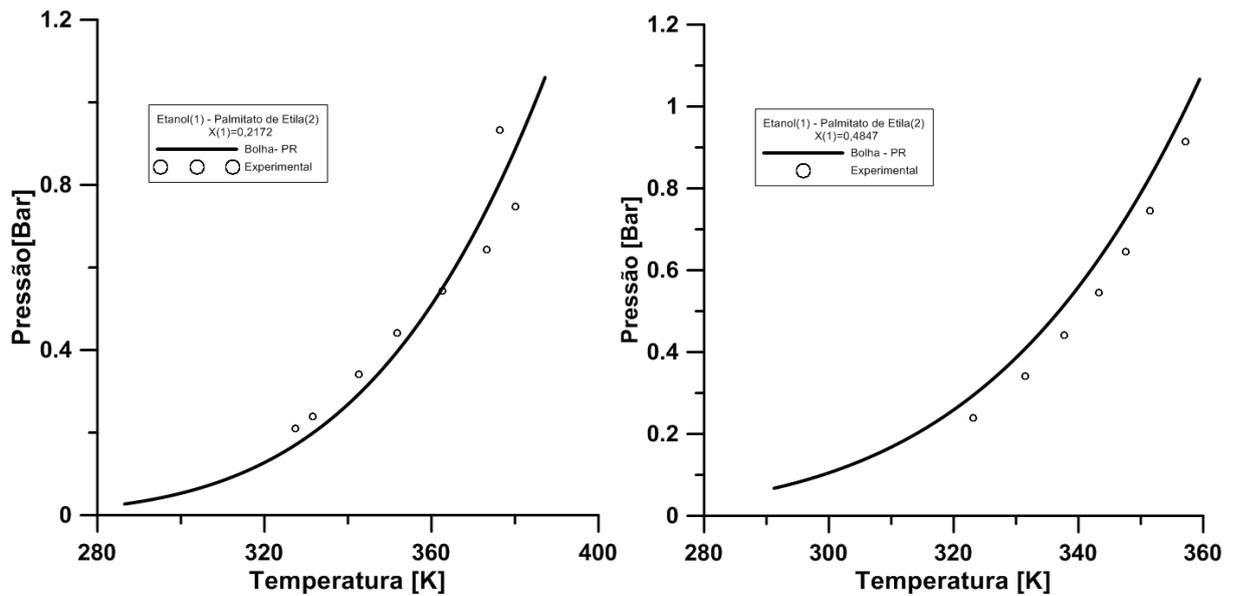


Figura AII.5. – Curva de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1 = 0,2172$ e $x_1 = 0,4847$.

Fonte: O Autor.

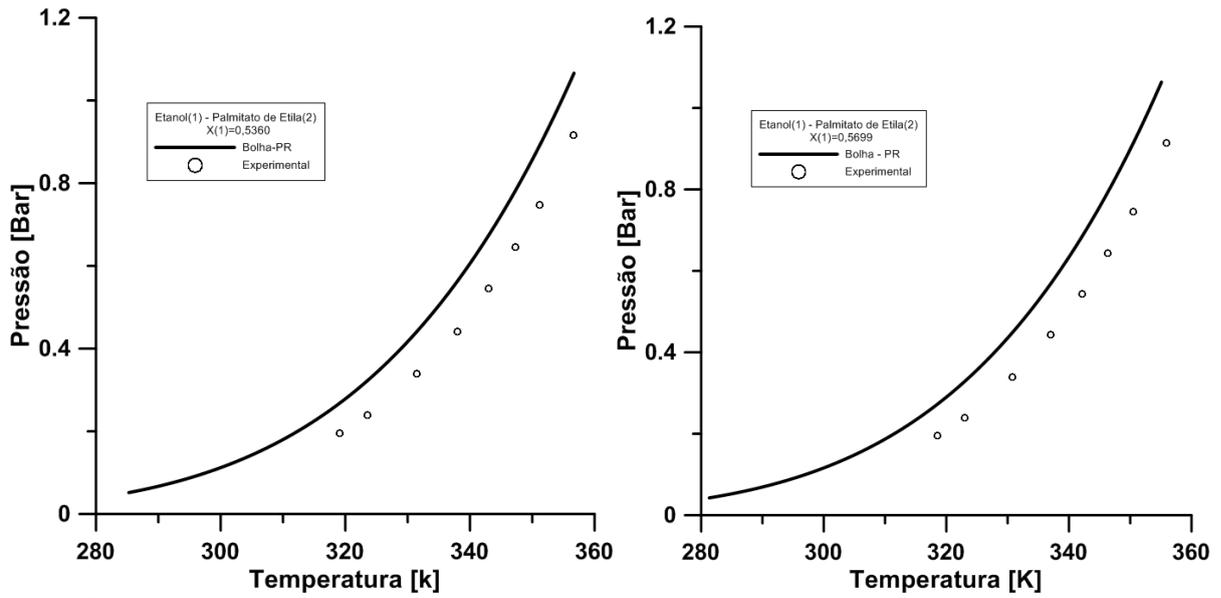


Figura AII.6. – Curva de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1 = 0,5360$ e $x_1 = 0,5699$.

Fonte: O Autor.

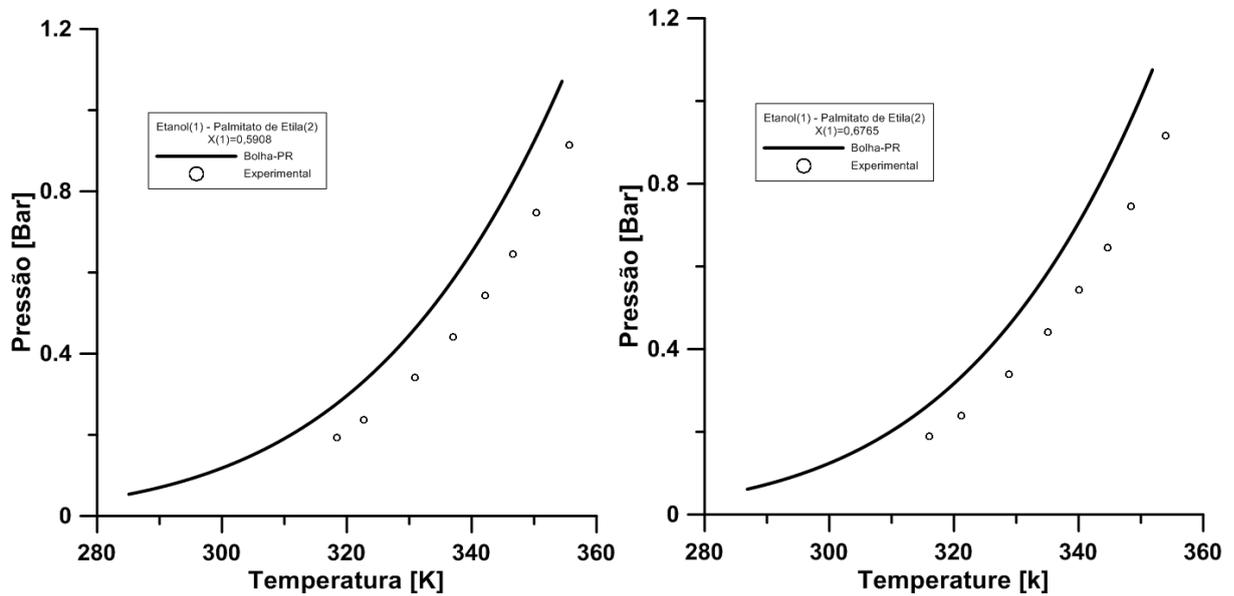


Figura AII.7. – Curva de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1 = 0,5908$ e $x_1 = 0,6765$.

Fonte: O Autor.

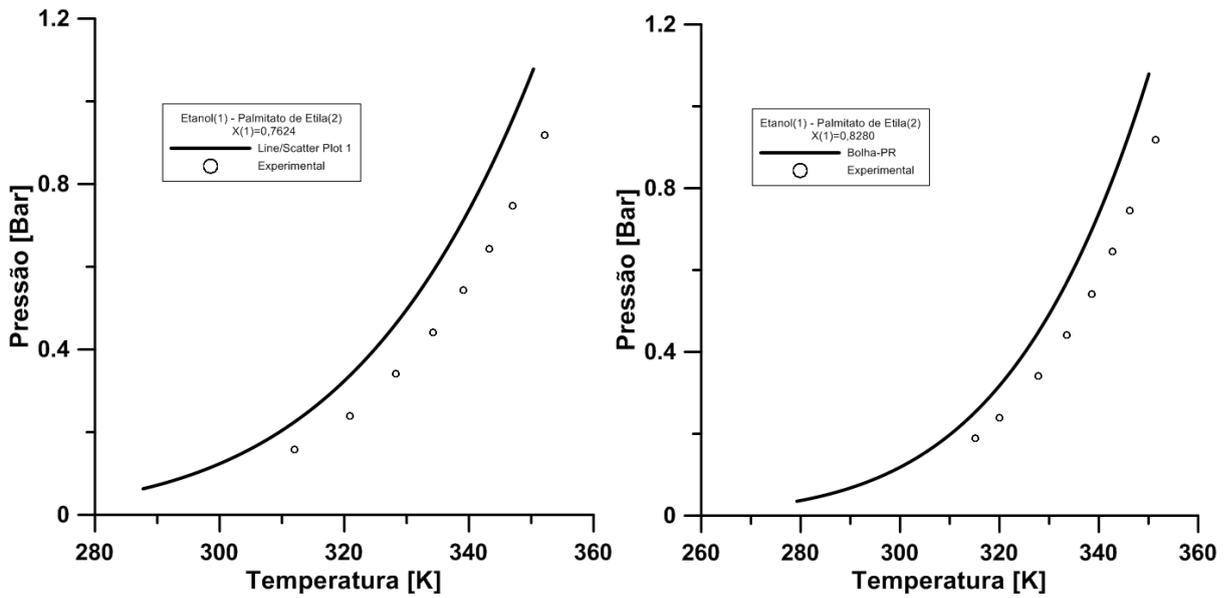


Figura AII.8. – Curva de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1 = 0,7624$ e $x_1 = 0,8280$.

Fonte: O Autor.

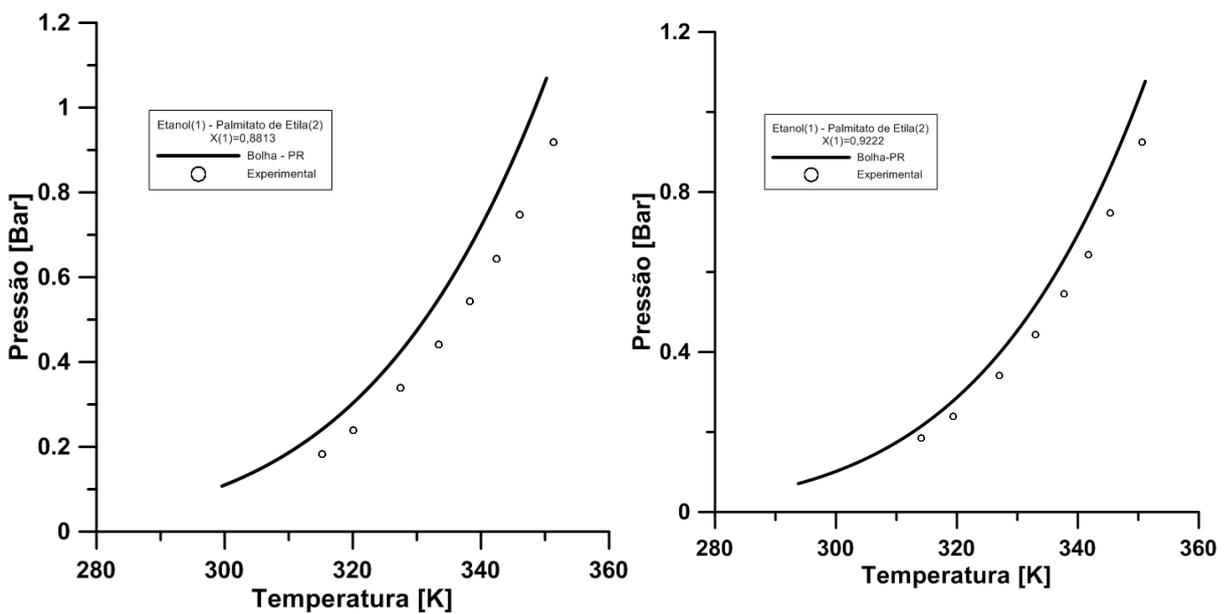


Figura AII.8. – Curva de bolha para os sistemas etanol e palmitato de etila para as composições $x_1 = 0,8813$ e $x_1 = 0,9222$.

Fonte: O Autor.